

**BESTIMMUNG DES TRANSPORTVERHALTENS
DES AMERICIUM(III)-IONS IN WAESSRIGEN
SYSTEMEN ALS BEITRAG ZUR GRUNDLAGEN-
FORSCHUNG FÜR DIE WIEDERAUFARBEITUNG
VON KERNBRENNSTOFFEN**

vorgelegt von
Jürgen Berndt
aus Berlin

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

1977

BESTIMMUNG DES TRANSPORTVERHALTENS
DES AMERICIUM(III)-IONS IN WAESSRIGEN
SYSTEMEN ALS BEITRAG ZUR GRUNDLAGEN-
FORSCHUNG FÜR DIE WIEDERAUFARBEITUNG
VON KERNBRENNSTOFFEN

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Jürgen Berndt
aus Berlin



Erster Gutachter: Prof. Dr.-Ing. G. Marx

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. W. Schulze

Mündliche Prüfung: 30. März 1977

INHALTSVERZEICHNIS

VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE

1	EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2	ZUR THEORIE DER UEBERFUEHRUNGSZAHLEN	4
2.1	Ionenwanderung im elektrischen Feld	4
2.2	Die Ueberfuehrungszahlen	6
2.2.1	Die Hittorfsche Ueberfuehrungszahl	6
2.2.2	Das Komponentensystem	6
2.2.3	Die Komponentenueberfuehrungszahl	7
2.2.4	Die Komponentengeschwindigkeit	9
2.2.5	Der Uebergang zum Hittorf-System	12
2.3	Die Methode der Grenzflächenwanderung	13
2.3.1	Das Prinzip	13
2.3.2	Der Selbststabilisierungseffekt	14
2.3.3	Die indirekte „moving-boundary“-Methode	15
3	EXPERIMENTELLE EINZELHEITEN	16
3.1	Begründung der Auswahl des Cer(III)-Salpetersäure-Systems	16
3.2	Das Indikatorproblem	17
3.3	Apparative Einzelheiten	18
3.3.1	Die Meßzelle und die Elektroden	18
3.3.2	Konstanthaltung der Temperatur	18
3.3.3	Der Meßstrom	20
3.4	Herstellung der Lösungen	20
3.5	Messung der Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht	21
3.6	Meßzelle für die „analytical-moving-boundary“-Methode	23
3.6.1	Bestimmung der sich im Laufe einer Messung einstellenden Konzentrationen	25
3.6.2	Ergebnisse der „analytical-moving-boundary“-Methode	26
3.7	Die verbesserte Ueberfuehrungsmeßzelle	28

3.7.1	Begründung der Auswahl des Salpetersäure/Cer(III)-nitrat/ Uranylinitrat-Systems	30
3.7.2	Die optische Lokalisierung der Grenzschicht	31
3.7.3	Messungen mit der verbesserten Ueberführungsmeßzelle	31
3.8	Zusammenfassung der Ueberführungszahlmessungen	32
4	EINFUEHRUNG IN DIE LEITFAEHIGKEITSTHEORIEN VON ELEKTROLYTLOESUNGEN	35
4.1	Das Onsager-Grenzgesetz	40
4.2	Die Assoziationskonstante	41
4.2.1	Die Dissoziationskonstante für einen binären mehr- wertigen Elektrolyten	42
4.3	Moderne Leitfähigkeitstheorien	43
4.3.1	Fuoss-Onsager-Funktion für nichtassoziierte Elektrolyte	43
4.3.2	Fuoss-Onsager-Funktion für assoziierende Ionophore und ionogene Elektrolyte	46
5	THEORETISCHE BEHANDLUNG DER LEITFAEHIGKEIT VON ELEKTROLYTGEMISCHEN	48
5.1	Umrechnung auf das Standardsystem	48
5.1.1	Mischungssystem zweier nichtassoziiender binärer Elektrolyte	48
5.1.2	Mischungssystem zweier binärer assoziierender Elektrolyte	50
5.1.3	Fuoss-Onsager-Funktion für das Standardsystem	52
6	STRAHLENSCHUTZMASSNAHMEN	55
7	APPARATIVE EINZELHEITEN	57
7.1	Die Handschuhboxen (Glove-Boxes)	57
7.2	Die Leitfähigkeitsmeßzelle	58
7.3	Die Meßbrücke	60
7.4	Die Wasserstoffionenbestimmung	60
7.5	Apparatur zum Auflösen des Americiumdioxids	61
7.6	Apparatur für die Kationenaustauschreinigung	62

8	EXPERIMENTELLE EINZELHEITEN	63
8.1	Herstellung der Lösung	63
8.2	Praktische Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen	66
8.3	Leitfähigkeitsmessungen bei Verdünnung mit Wasser	67
8.4	Bestimmung der Americiumkonzentration	67
8.5	Aktivitätsbestimmung mit dem Geiger-Müller-Zählrohr	68
8.6	Aktivitätsbestimmung mit dem γ -Szintillationszähler	68
8.7	Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen	69
8.8	Reinigung des Americiums durch Kationenaustausch	70
8.8.1	Leitfähigkeitsmessungen mit dem gereinigten Americium	72
8.8.2	Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen nach der Kationenaustauschreinigung	73
8.9	Herstellung der Thoriumnitratlösung	78
8.9.1	Herstellung der Thoriumnitratlösung mit Polonium-210	78
8.9.2	Leitfähigkeitsmessungen mit Thoriumnitrat	79
8.10	Korrektur der Glaselektrode	80
8.11	Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration über Ionenaustausch	81
8.12	Ueberprüfung der vorliegenden Meßanordnung mit Cer(III)-nitrat	82
8.12.1	Auswertung der erhaltenen Cer(III)-nitrat-Leitfähig- keitsmessungen	83
8.13	Reinigung des Americiums durch Oxalatfällung	86
8.13.1	Trocknen und Verglühen des Americium(III)-oxalats zu Americiumdioxid	87
8.13.2	Leitfähigkeitsmessungen mit dem durch Oxalatfällung gereinigten Americium-241	88
8.13.3	Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen nach der Oxalatreinigung	88
8.14	Leitfähigkeitsmessungen mit dem neuen Americium-241	91
8.15	Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen	91

9	NUMERISCHE AUSWERTUNG DER MESSDATEN	94
10	FEHLERBETRACHTUNG	102
11	DISKUSSION DER ERGEBNISSE	104
12	ZUSAMMENFASSUNG	107
	LITERATURVERZEICHNIS	

VERZEICHNIS DER VERWENDETEN SYMBOLE

a	Ionenparameter
a_i	Aktivität der Teilchenart i
c	analytische Äquivalentkonzentration
c_i	ionale Äquivalentkonzentration des Elektrolyten j
c_i	ionale Äquivalentkonzentration der Teilchenart i
c_i	ionale Äquivalentkonzentration der Ionenart j
c_L	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
c_R	ionale Äquivalentkonzentration der Ionenkomponente R
c_u	ionale Äquivalentkonzentration der undissoziierten Teilchenart u
e_o	Elementarladung
E	elektrische Feldstärke
F	Kraft
F	Faradaysche Konstante
f_i	Aktivitätskoeffizient
G	Leitwert
i	Index für Teilchenart
i	elektrische Stromdichte
I	Gesamtstromstärke
I	Ionenstärke
I_i	Stromstärke der Ionenart j
I_R	Stromstärke der Ionenkomponente R
j	Index für Ionenart
k	Boltzmann-Konstante
K_A	Assoziationskonstante
K_D	Dissoziationskonstante
m	analytische molare Konzentration
m_i	molare Konzentration der Ionenart j
N_A	Avogadrosche Konstante
N_i	Nettozahl der die Komponente R enthaltenen Teilchen der Art i
N_i	Anzahl der Ionen der Sorte j

iN_i	Anzahl der Ionen der Sorte i pro Volumeneinheit
N_R	Nettozahl der Komponenteneinheiten
$n_{R,i}^*$	Anzahl der Mole von R pro Mol der Teilchenart i
$n_{R,i}$	Anzahl der Äquivalente von R pro Äquivalent von i
$n_{u,i}$	Anzahl der Äquivalente von u pro Äquivalent von i
P	Wahrscheinlichkeit
Q	elektrische Ladung
q	Querschnitt des Leiters
q	Bjerrum-Parameter
R	Index für Komponente
T	thermodynamische Temperatur
T_R	Überführungszahl der Ionenkomponente R
t_i	Hittorfsche Überführungszahl der Ionenart i
u	Index für undissoziierte Teilchen
u_i	Beweglichkeit der Ionenart i
u_i^0	Beweglichkeit der Ionenart i bei $I \rightarrow 0$
$\vec{v}_i$	lokale mittlere Geschwindigkeit der Ionenart i
$\vec{v}_i$	Geschwindigkeit der Teilchenart i
$v_{R,i}$	Geschwindigkeit der Komponente R
v_i^0	Geschwindigkeit der Ionenart i bei $I \rightarrow 0$
v_R	Geschwindigkeit der Komponente R
W	Reibungswiderstand
z_i	Ladungszahl der Ionenart i
S	Term der Fuoss-Onsager-Funktion
E	Term der Fuoss-Onsager-Funktion
J	Term der Fuoss-Onsager-Funktion
ϵ	relative Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels
η	Viskosität des Lösungsmittels
Θ	Dissoziationsgrad
κ	spezifische Leitfähigkeit

Λ	Aequivalentleitfähigkeit
Λ_e	Aequivalentleitfähigkeit nach Mac Innes
Λ_0	Aequivalentleitfähigkeit bei $I \rightarrow 0$
λ_i	Ionenleitfähigkeit der Teilchenart i
λ_j	Ionenleitfähigkeit der Ionenart j
λ_R	Ionenleitfähigkeit der Komponente R
λ_j^0	Ionenleitfähigkeit der Ionenart j bei $I \rightarrow 0$
ν	Zerfallszahl

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Ein entscheidender Engpaß bei der Expansion des Einsatzes der Kernkraft zur Energiegewinnung ist die Wiederaufarbeitung der Kernreaktorbrennstoffe. Diese Wiederaufarbeitung wird heute im technischen Maßstab zur Wiedergewinnung weiteren spaltbaren Materials (Pu-239) und anderer technisch interessanter Transurane (Am-241, Cm-242, Np-237) durchgeführt, nachdem ein Abbrand von ca. 2,5 bis 3,5 % im Reaktor stattgefunden hat. Der Prozeß der Wiederaufarbeitung umfaßt die Trennung der Spaltprodukte von den Aktiniden sowie die Auftrennung der Aktiniden selbst. Das wiedergewonnene Uran-235 sowie Plutonium-239 werden erneut zu Brennstäben verarbeitet. Abgetrenntes Neptunium-237 und Americium-241 z.B. werden als Ausgangsmaterial zur Gewinnung höherer Transurane benötigt; darüberhinaus wird Americium-241 z.B. zur Herstellung von Neutronenquellen verwendet, während aus Neptunium-237 mittels (n, γ)-Reaktion das für den Betrieb von Isotopenbatterien z.B. bei Herzschrittmachern interessante Plutonium-238 hergestellt werden kann. Aber auch einige der Spaltprodukte besitzen heute bereits praktische Bedeutung, z.B. Strontium-90 für die Verwendung in Isotopenbatterien oder Technetium-99m und Jod-131 für die Verwendung in der Medizin.

Die Aufbereitung der bestrahlten Kernbrennstoffe wird heute praktisch ausschließlich mittels flüssig/flüssig Extraktion in Mixer-Settler-Batterien durchgeführt, in denen der Durchsatz infolge Radiolyse und Kritikalität äußerst begrenzt ist. Die am häufigsten verwendeten Extraktionsmittel sind insbesondere Tributylphosphat ⁽¹⁾ (Purex-Prozeß), ferner Theonyltrifluoracetone ⁽²⁾ und Methyl-isobutyl-keton ⁽³⁾.

Diese Methoden können jedoch nur halbempirisch optimiert werden, da der Großteil der zur Vorausberechnung benötigten physikalisch-chemischen Daten bei den meisten Aktinidenelementen noch unbekannt ist.

Elektrochemische Trennverfahren werden zwar von den verschiedensten Autoren vorgeschlagen ⁽⁴⁻⁹⁾, zur praktischen Anwendung ist jedoch bislang noch kein Verfahren gekommen. Auch die jüngste in Angriff genommene Entwicklung von Trennverfahren für Transurane aufgrund elektrochemischer Transport-

prozesse blieb aus Mangel an physikochemischem Datenmaterial im Labormaßstab stecken (8, 10-12).

Zur Beurteilung eines Trennverfahrens dienen zwei Kriterien: Einerseits sollte das Verhältnis der gewonnenen Substanzmenge zur aufgewandten Energie möglichst groß sein, andererseits sollte die Vorausberechenbarkeit des Trennprozesses für eine beliebige Lösungsmittelzusammensetzung gegeben sein, damit eine rechnerische Optimierung des Verfahrens durchführbar ist.

Die Vorausberechenbarkeit der Effektivität einer Trennung ist nur bei Kenntnis der Daten der Transportvorgänge gegeben. Dabei stellt eine wesentliche Schlüsselgröße für die Ion-Ion- und Solvens-Solvat-Wechselwirkung, wodurch jegliche Transportprozesse bedingt sind, die Ionenbeweglichkeit dar. Mit ihrer Kenntnis werden zugleich Aktivitätskoeffizienten für diese Substanzen zugänglich, womit endlich exakte Berechnungen von Trennkolonnen durchführbar sind.

Ionenbeweglichkeiten können im allgemeinen aus kombinierten Leitfähigkeits- und Ueberführungszahlmessungen ermittelt werden. Die Bestimmung der Ueberführungszahlen wird dabei am vorteilhaftesten nach dem Radioisotopenverfahren (13-15) durchgeführt, einer Modifikation der bekannten Methode der wandernden Grenzschicht (16-19). Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, die Grenzschicht zwischen einer radioaktiven und einer inaktiven Lösung mit Hilfe eines Detektors zu verfolgen. Durch Verwendung von markierten und nichtmarkierten Lösungen desselben Salzes als Meß- und Indikatorlösung kann noch bis zu Lösungen der Konzentrationen $c \approx 10^{-4} n$ gemessen werden. Die anderen Methoden, wie die Hittorf-Methode oder die von R. Kay (20) entwickelte Methode würden zu keinen Ergebnissen führen, da auf Grund der Hydrolyse der Aktiniden Elemente die Notwendigkeit besteht, in saurem Medium zu arbeiten. Beim Hittorf-Verfahren hätte das zur Folge, daß der größte Teil des Stromes durch die Wasserstoffionen transportiert wird, wodurch die Konzentrationänderungen während der Elektrolyse sehr gering werden und die analytische Bestimmung mit erheblichen Fehlern behaftet ist. Bei dem von R. Kay entwickelten Verfahren wird durch die in die Glaswandung eingebrachten Elektroden die wandernde Grenzschicht mittels der Leitfähigkeitsänderung

bestimmt. Es ist daher bei Lösungen mit hoher Säurekonzentration infolge der nur geringen Leitfähigkeitsänderungen nicht mit genügender Genauigkeit anwendbar.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Beitrag zur Behebung des großen Mangels an elektrochemischen Daten in wässrigen Transuransystemen zu leisten. Dazu sollte für die Bestimmung der Ueberführungszahl des Aktiniden-elementes Americium eine geeignete Apparatur entwickelt werden, die die theoretischen und praktischen Anforderungen zur Messung der Transurane erfüllt. Diese Apparatur sollte mit einer inaktiven Modellsubstanz getestet werden, um zunächst ein Arbeiten mit Transuranen oder einer Brennstablösung wegen der mit erheblichem Arbeitsaufwand verbundenen „Glove-Box-Technik“ zu vermeiden.

Ferner sollte die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit der Am(III)-komponente und die Ionenbeweglichkeit des Am(III)-ions in salpetersaurer Lösung bei der Ionenstärke $I \rightarrow 0$ ermittelt werden. Diese Ergebnisse sollten auf das theoretische Standardsystem Wasser unter Ausschluß der Hydrolyse umgerechnet werden, um die Möglichkeit eines Vergleiches mit Daten aus anderen wählbaren realen Systemen zu erhalten.

2 ZUR THEORIE DER UEBERFUEHRUNGSZAHLEN

2.1 Ionenwanderung im elektrischen Feld

Ein Ion der Sorte j und der Ladungszahl z_j wandert unter Einfluß eines homogenen elektrischen Feldes des Feldstärkenbetrages E mit der konstanten Geschwindigkeit $\vec{v}_j$. Für den Betrag der Geschwindigkeit gilt:

$$v_j = \frac{|z_j| e_o}{W_j} E \quad (1)$$

e_o bedeutet die Elementarladung, W_j ist der Reibungswiderstand, den das Teilchen j durch Kollision mit den Lösungsmittelmolekülen erfährt. Der Proportionalitätsfaktor $\frac{|z_j| e_o}{W_j}$ wird als Beweglichkeit dieser Ionensorte definiert:

$$u_j = \frac{v_j}{E} = \frac{|z_j| e_o}{W_j} \quad (2)$$

Betrachtet man nun eine senkrecht zur Stromrichtung und ruhend zum gesamten Lösungsmittel gedachte Ebene mit dem Querschnitt q (Hittorfsche Bezugsebene), so beträgt der Durchsatz an Ionen:

$$\dot{N}_j = {}^1N_j q v_j \quad (3)$$

Die überführten Ladungen pro Zeiteinheit ergeben sich zu:

$$\dot{Q}_j = I_j = N_j |z_j| e_o = |z_j| e_o {}^1N_j q v_j \quad (4)$$

Da der Gesamtstrom I gleich der Summe der von den einzelnen Ionenarten j transportierten Partialströme ist, gilt mit Gl. (2):

$$I = \sum_i I_i = e_o q E \sum_i {}^1N_i |z_i| u_i \quad (5)$$

Mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes

$$\frac{I}{q} = i = \kappa E \quad (6)$$

κ : spezifische Leitfähigkeit, i : Stromdichte

folgt aus Gl. (5) für die spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten:

$$\kappa = e_o \sum_i {}^1N_i |z_i| u_i \quad (7)$$

Berücksichtigt man die Definition der Faradaykonstanten $F = e_o N_A$ (N_A : Avogadro'sche Konstante) und setzt für die Ionenkonzentration 1N_i die molare Konzentration m_i der Ionensorte i (${}^1N_i = m_i N_A$), so läßt sich für κ schreiben:

$$\kappa = F \sum_i |z_i| u_i m_i = \sum_i c_i \lambda_i \quad (8)$$

wobei $c_i = m_i |z_i|$ die Äquivalentkonzentration ist und $\lambda_i = F u_i$ als Ionenleitfähigkeit bezeichnet wird.

Liegt in der betrachteten Lösung nur ein Elektrolyt vor, so geht Gl. (8) über in:

$$\kappa = c \Lambda \quad (9)$$

wobei Λ die Äquivalentleitfähigkeit bedeutet.

2.2 Die Ueberführungszahlen

2.2.1 Die Hittorfsche Ueberführungszahl

Die Hittorfsche Ueberführungszahl t_i der Ionenart i ist definiert als Bruchteil des Gesamtstromes, der von dieser Ionenart transportiert wird. Unter Berücksichtigung der Gln. (4), (5), (8) und (2) gilt:

$$t_i = \frac{I_i}{I} = \frac{N_i |z_i| u_i}{\sum_i N_i |z_i| u_i} = \frac{m_i |z_i| u_i}{\sum_i m_i |z_i| u_i} = \frac{c_i \lambda_i}{\sum_i c_i \lambda_i} \quad (10)$$

Da für binäre Elektrolyte $c_i = \Theta c$ ist, geht Gl. (10) über in:

$$t_i = \Theta \frac{\lambda_i}{\Lambda} \quad (11)$$

Θ : Dissoziationsgrad

Diese Beziehung erlaubt es, durch kombinierte Leitfähigkeits- und Ueberführungszahlmessungen die Ionenleitfähigkeiten und damit die Ionenbeweglichkeiten zu berechnen.

2.2.2 Das Komponentensystem

Die Hittorf-Ueberführungszahl und die übrigen elektrischen Größen des Hittorf-Systems sind Ionenspezifische Größen. Ihre direkte Bestimmung aus den Meßdaten ist nur im Falle von nichtassoziierten oder assoziierten binären Elektrolyten möglich, bei letzteren infolge des Solvathüllentransportes auch nur näherungsweise.

Beim Vorliegen von partieller oder mehrstufiger Dissoziation, Hydrolyse, Ionenassoziation oder Komplexbildung muß der Begriff der Ionenkomponente ⁽²¹⁾ eingeführt werden, worunter man den Ionenbildenden Teil eines

Elektrolytmoleküls versteht, gleichgültig, ob oder in welchem Ausmaß er in der betreffenden Elektrolytlösung vorliegt. Bedingung ist hierbei, daß sich sämtliche in dem betreffenden Medium vorliegenden Teilchenarten additiv aus den gewählten Ionenkomponenten aufbauen lassen. Darüberhinaus sollten die Komponenten so gewählt werden, daß sie die kleinsten jeweils in Lösung vorkommenden Bausteine des Elektrolyten sind.

2.2.3 Die Komponentenüberföhrungszahl

Die Komponentenüberföhrungszahl kann in Analogie zur Hittorfschen Ueberföhrungszahl definiert werden als ⁽²²⁾:

$$T_R \equiv \frac{I_R}{I} \quad (12)$$

Hierbei ist I_R der formale, auch den Transport der undissoziierten ungeladenen Teilchen umfassende Strom, der von der Komponente R im elektrischen Feld über die Hittorfsche Bezugsebene transportiert wird.

Um T_R mit den mikrokosmischen Größen verknüpfen zu können, muß von folgenden Ueberlegungen ausgegangen werden: In Lösung möge die Komponente R in i Teilchenarten vorliegen, davon in Form von j Ionen- und u ungeladenen Teilchenarten. Letztere können in den Solvathüllen der verschiedenen Ionen sowohl in Richtung der Anode als auch in Richtung der Kathode transportiert werden.

In der Zeiteinheit dt passieren

$$\dot{N}_R = \frac{z_i}{|z_i|} \sum_i \dot{N}_i n_{R,i}^* \quad (13)$$

Komponenteneinheiten die Bezugsebene. Dabei ist $\dot{N}_i$ die Nettozahl der die Komponente R enthaltenen Teilchen der Art i, die die Bezugsebene in der Zeiteinheit überqueren. $\dot{n}_{R,i}^*$ ist die Anzahl der Mole der Ionenkomponente R pro Mol der Teilchenart i. z_R ist die Ladungszahl, die die Komponente besitzen würde, wenn sie ional vorläge. Der Faktor $\frac{z_R}{|z_R|}$ legt die Richtung des Netto-transportes der Komponente R fest; er bewirkt ein positives N_R , wenn der Nettotransport in diejenige Richtung erfolgt, in die R als Ion wandern würde.

Für die formale Komponentenladung Q_R ergibt sich:

$$Q_R = |z_i| N_R e_o \quad (14)$$

und damit für den Komponentenstrom I_R :

$$\dot{Q}_R = I_R = |z_R| \dot{N}_R e_o = z_R e_o \sum_i \dot{N}_i \dot{n}_{R,i}^* \quad (15)$$

Mit

$$\dot{N}_i = |N_i| q v_i \quad (16)$$

und

$$\tilde{n}_{R,i} = \frac{|z_R|}{|z_i|} \dot{n}_{R,i}^* \quad (17)$$

wobei $\tilde{n}_{R,i}$ die Anzahl der Aequivalente der Komponente R pro Aequivalent der Teilchenart i bedeutet, folgt für den Komponentenstrom:

$$I_R = \frac{z_R}{|z_R|} F q \sum_i c_i \tilde{n}_{R,i} v_i \quad (18)$$

Aus den Gln. (12), (18) und (5) läßt sich die Komponentenüberföhrungszahl entwickeln zu:

$$T_R = \frac{I_R}{I} = \frac{\frac{z_R}{|z_R|} \sum_i c_i \tilde{n}_{R,i} v_i}{\sum_i c_i v_i} \quad (19)$$

bzw. unter Berücksichtigung der Gln. (2), (7) und (8):

$$T_R = \frac{\frac{z_R}{|z_R|} \sum_i c_i \tilde{n}_{R,i} \lambda_i}{\sum_i c_i \lambda_i} = \frac{\frac{z_R}{|z_R|} \sum_i c_i \tilde{n}_{R,i} \lambda_i}{\kappa} \quad (20)$$

2.2.4 Die Komponentengeschwindigkeit

Um einen Ausdruck für die Komponentengeschwindigkeit zu erhalten, erweitert man Gl. (18) mit der Äquivalentkonzentration c_R der Komponente R:

$$I_R = \frac{z_R}{|z_R|} F q c_R \sum_i \frac{c_i}{c_R} \tilde{n}_{R,i} \lambda_i \quad (21)$$

wobei $\frac{c_i}{c_R} \tilde{n}_{R,i} = p_{R,i}$ die Wahrscheinlichkeit darstellt, die Komponente R in der i-Form anzutreffen. Somit ist der Ausdruck:

$$v_R \equiv \frac{z_R}{|z_R|} \sum_i \frac{c_i}{c_R} \tilde{n}_{R,i} v_i = \frac{z_R}{|z_R|} \sum_i p_{R,i} v_i \quad (22)$$

ein Mittelwert der Geschwindigkeit der Komponente in den einzelnen i-Formen und wird daher als Komponentengeschwindigkeit v_R definiert.

Nimmt man an, daß die Komponente R in Lösung in Form von Ionen j und ungeladenen Teilchen u auftreten kann, so läßt sich die Komponentengeschwindigkeit v_R in zwei Terme aufspalten: Einen, der die Wanderung der Ionen j beschreibt und einen, der den Transport der ungeladenen Teilchen u in den Solvathüllen der Ionen j berücksichtigt:

$$v_R = \frac{z_R}{|z_R|} \left[\frac{c_i}{c_R} \tilde{n}_{R,i} v_i f_i + \sum_u \frac{c_u}{c_R} \tilde{n}_{R,u} v_u \right] \quad (23)$$

beziehungsweise

$$v_R = \frac{z_R}{|z_R|} \left[P_{R,i} v_i f_i + \sum_u P_{R,u} v_u \right] \quad (23a)$$

wobei $f_i = \frac{z_i}{|z_i|}$ ist. c_u bedeutet die Äquivalentkonzentration der ungeladenen Teilchen der Art u, v_u ihre Geschwindigkeit und $\tilde{n}_{R,u}$ die Anzahl der Äquivalente der Komponente R pro Äquivalent der Teilchenart u.

Da die Geschwindigkeit der Teilchen u der Mittelwert der Geschwindigkeiten der sie transportierenden Ionen j ist, kann man schreiben:

$$v_u = \sum_i \frac{c_i}{c_u} \tilde{n}_{u,i} v_{u,i} \frac{z_{u,i}}{|z_{u,i}|} \quad (24)$$

Damit kann der Transport der ungeladenen Teilchen u wieder auf eine Ionenwanderung zurückgeführt werden. In Gl. (24) ist $c_i \tilde{n}_{u,i}$ die Äquivalentkonzentration der ungeladenen Teilchen, die von den Ionen der Art j befördert werden, $z_{u,i}$ die Ladungszahl des betreffenden Zentralions j und $v_{u,i}$ seine Geschwindigkeit. $\frac{c_i}{c_u} \tilde{n}_{u,i}$ bedeutet die Wahrscheinlichkeit, daß ein ungeladenes Teilchen der Art u in der Solvathülle eines Ions der Art j vorliegt.

Verknüpft man die Gln. (23) und (24) miteinander, ergibt sich für v_R :

$$v_R = \frac{z_R}{|z_R|} \left[\sum_i \frac{c_i}{c_R} \tilde{n}_{R,i} v_i f_i + \sum_u \frac{c_u}{c_R} \tilde{n}_{R,u} \sum_i p_{u,i} v_{u,i} \frac{z_{u,i}}{|z_{u,i}|} \right] \quad (25)$$

Wird diese Gleichung durch E dividiert, erhält man die Komponentenbeweglichkeit u_R , aus der nach der Beziehung $\lambda_R = F u_R$ die Komponentenleitfähigkeit erhalten wird:

$$\begin{aligned} \lambda_R &= \frac{z_R}{|z_R|} \left[\sum_i p_{R,i} \lambda_i f_i + \sum_u p_{R,u} \sum_i p_{u,i} \lambda_{u,i} f_{u,i} \right] \\ &= \frac{z_R}{|z_R|} \sum_i p_{R,i} \lambda_i \end{aligned} \quad (26)$$

Durch Kombination von Gl. (26) mit Gl. (20) ergibt sich:

$$T_R = \frac{c_R \lambda_R}{\kappa} \quad (27)$$

Aus den Gln. (20) und (26) läßt sich die allgemein gültige Beziehung der Komponentenleitfähigkeit für mehrere, in einem Lösungsmittel gelöste Elektrolyte ableiten:

$$\lambda_R = \frac{T_R \kappa}{c_R} \quad (28)$$

Für den Sonderfall, daß im Lösungsmittel nur ein Elektrolyt vorliegt, gilt:

$$\lambda_R = \frac{T_R c \Lambda}{c_R} \quad (29)$$

und, wenn dieser Elektrolyt in zwei Komponentenarten vorkommt ($c_R = c$), folgt:

$$\lambda_R = T_R \Lambda \quad (30)$$

2.2.5 Der Uebergang zum Hittorf-System

Das spezielle Hittorf-System läßt sich aus dem allgemein gültigen Komponentensystem leicht ableiten.

Liegen nicht assoziierte Elektrolyte vor, so geht c_R in c_i über. Ferner wird $\tilde{n}_{R,i} = 1$ und $z_R = z_i$. Da keine ungeladenen Teilchen vorhanden sind, wird $\lambda_R = \lambda_i$. Damit geht Gl. (27) über in:

$$T_R = \frac{c_i \lambda_i}{x} = t_i \quad (31)$$

Für den Sonderfall eines nur in zwei Ionenarten zerfallenden nichtassozierten Elektrolyten wird $c_R = c_i = c$, wobei c die analytische Konzentration ist und $x = c \Lambda$. Die Ueberführungszahl ergibt sich dann für diesen Sonderfall zu:

$$t_i = \frac{\lambda_i}{\Lambda} \quad (32)$$

Liegt ein assoziierter, symmetrischer Elektrolyt vor, so gilt unter Berücksichtigung von Gl. (26) bei Vernachlässigung des Solvathüllentransportes: $c_R = c = \frac{c_i}{\Theta}$ und $\lambda_R = \Theta \lambda_i$. Damit wird Gl. (27) zu:

$$t_i = \frac{\lambda_i c_i}{x} = \frac{\lambda_i \Theta}{\Lambda} = T_R \quad (33)$$

2.3 Die Methode der Grenzflächenwanderung

2.3.1 Das Prinzip

Eine Grenzschicht zwischen zwei Elektrolytlösungen, die eine gemeinsame Anionenkomponente C und zwei Kationenkomponenten A und B enthalten, wandere unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes $\vec{E}$ in einem zylindrischen Rohr mit dem Querschnitt q . Bei Kenntnis der Wanderungstrecke s_R und der Wanderungszeit t erhält man für die Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht v_{Gr} und damit auch für v_R ⁽²²⁾:

$$v_{Gr} = v_R = \dot{s}_R = u_R E \quad (34)$$

Mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes in der Form

$$\frac{I}{q} = i = \kappa E \quad (35)$$

wird aus Gl. (27) :

$$T_R = \frac{c_R \lambda_R}{\kappa} = \frac{c_R \lambda_R E}{I} \quad (36)$$

Berücksichtigung der Gln. (34) und (35) sowie der Beziehung $\lambda_R = F u_R$ führt zu:

$$T_R = \frac{c_R F v_{Gr} q}{I} \quad (37)$$

Diese Bestimmungsgleichung für T_R enthält nur der Messung direkt zugängliche Größen sowie die Faradaysche Konstante. Sie gilt für den idealen Fall, bei dem weder Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels noch durch Elektrodenprozesse bedingte Volumänderungen auftreten.

2.3.2 Der Selbststabilisierungseffekt

Voraussetzung für eine Ueberführungszahlbestimmung mittels der Methode der „wandernden Grenzschicht“ ist eine bei der Wanderung im elektrischen Feld gegen die Kräfte der Diffusion und Konvektion scharf bleibende Grenzschicht. Für die Komponenten A und B in der Grenzschicht gilt:

$$v_A = v_B \quad (38)$$

beziehungsweise

$$v_A E_A = v_B E_B \quad (38a)$$

Aus Gl. (38) folgt unter Berücksichtigung von Gl. (37) die Kohlrausch-Bedingung:

$$\frac{T_{RA}}{T_{RB}} = \frac{c_A}{c_B} \quad (39)$$

Als weitere Bedingung für eine stabile Grenzschicht muß zu Gl. (38) hinzukommen, daß die Beweglichkeit des Indikatorions B kleiner als die des vorauswandernden Ions A ist:

$$u_B < u_A \quad (40)$$

Mit Gl. (2) ergibt sich für die im Bereich der Lösungen mit den betreffenden Komponenten herrschenden elektrischen Feldstärken:

$$E_A < E_B \quad (41)$$

Dieser Feldstärkesprung bewirkt, daß z.B. durch Diffusion hinter die Grenzschicht gelangte Ionen, die die Komponente A enthalten, auf Grund der höheren Feldstärke wieder in den Bereich der vorauswandernden Lösung gebracht werden und umgekehrt.

Ein Maß für die Größe dieses Selbststabilisierungseffektes stellt das Verhältnis der spezifischen Leitfähigkeiten der Lösungen dar, da nach den

Gln. (38a) und (2) sowie dem Ohmschen Gesetz gilt:

$$\frac{v_A}{v_B} = \frac{x_A}{x_B} = \frac{E_B}{E_A} \quad (42)$$

2.3.3 Die indirekte „moving-boundary“-Methode

Bei einer Messung nach dem Verfahren der indirekten „moving-boundary“-Methode wird die Ueberführungszahl der nachwandernden Komponente bestimmt ⁽²³⁾. Diese Methode muß dann angewendet werden, wenn mit einem „Pfropf“ (s. Kap. 3.7) der zu bestimmenden Lösung gearbeitet wird.

Da sich auf Grund der Kohlrausch-Bedingung die Konzentration der nachfolgenden Lösung im Laufe des Experimentes neu einstellt, muß diese nach Beendigung des Versuches bestimmt werden. Dazu wird ein definiertes Volumen der Lösung direkt hinter der Grenzschicht abgenommen und analysiert. Aus der auf diese Weise gewonnenen Konzentration der nachwandernden Lösung und der gemessenen Wanderungsgeschwindigkeit kann nach Gl. (37) analog zum direkten „moving-boundary“-Verfahren die Ueberführungszahl berechnet werden.

3 EXPERIMENTELLE EINZELHEITEN

3.1 Begründung der Auswahl des Cer(III)-Salpetersäure-Systems

Wie in der Einleitung ausgeführt worden ist, sollten die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gestellten Aufgaben bezüglich der Entwicklung einer geeigneten Apparatur für Ueberführungszahlmessungen der Aktiniden zunächst mit Hilfe einer Modellsubstanz gelöst werden.

Die Wahl fiel auf das Cer(III)-Ion als inaktive Vergleichssubstanz. Dieses Ion besitzt einmal auf Grund seiner Wertigkeit und zum anderen auf Grund der Größe seines Ionenradius große Ähnlichkeit mit dem Am(III)-Ion, so daß eine Uebertragung der hier gewonnenen Erkenntnisse auf Americium(III) möglich ist.

In Lösung liegen die dreiwertigen Aktiniden und somit auch das Americium(III) bis $\text{pH} = 3$ als hydratisierte Kationen vor. Bei höherem pH beginnt die Hydrolyse, die ab $\text{pH} = 6$ zur Niederschlagsbildung führt. Daher mußten die Messungen stets im sauren Medium durchgeführt werden. Als saures Medium wurde die Salpetersäure gewählt, da diese Säure zum heutigen Zeitpunkt in der Praxis der Kernbrennstoffaufarbeitung die größte Anwendung findet. Um den Säureanteil möglichst gering zu halten, wurde eine 0,01 m Salpetersäurelösung verwendet, in der das Cer(III)-Salz gelöst wurde.

Bei Ueberführungszahlmessungen in verdünnten Säuren tritt, wie sich bereits bei analogen Messungen im Arbeitskreis gezeigt hatte ⁽²⁴⁾, die Erscheinung auf, daß während der Messung ständig Wasserstoffionen die Grenzschicht überschreiten. Das hat zur Folge, daß bis zur Einstellung einer konstanten Wanderungsgeschwindigkeit die Konzentration aller Ionenarten vor und hinter der Grenzschicht sich gegenüber derjenigen vor Beginn der Messung ändert. Bei Erreichen der Konstanz der Wanderungsgeschwindigkeit kann vermutet werden, daß sich die Konzentrationsverhältnisse an der Grenzschicht stabilisiert haben. Die sich eingestellten Konzentrationen sollten im Anschluß an die Messung vor und hinter der Grenzschicht bestimmt werden, um eventuelle Aussagen über die Vorgänge, die sich an der Grenzschicht abgespielt haben, treffen zu können.

Weiterhin sollte diese Methode dazu dienen, Meßverfahren im Hinblick auf das Americium zu testen, wo nur kleine Volumina zur Verfügung stehen.

3.2 Das Indikatorproblem

Das Problem bei der Bestimmung der Ueberführungszahl des Cer(III)-Ions bestand zunächst in der Suche nach einem geeigneten Indikatorion. Es sollte einerseits gefärbt sein, um die Wanderung der Grenzschicht optisch leicht verfolgen zu können, andererseits mußte es eine geringere Beweglichkeit aufweisen als das „Meßion“.

Diese Bedingungen erfüllte das Kobalt(II)-Ion. Um die Entscheidung für eine „fallende“ oder „steigende“ Grenzschicht treffen zu können, wurden zunächst die Dichteverhältnisse der Meß- und Indikatorlösung geprüft. Ferner wurde die „Kohlrausch-Konzentration“ für das Indikatorion in Vorversuchen ermittelt.

Die ersten Versuche wurden mit Indikatorlösung durchgeführt, die als Zusatz eine Pufferlösung von $\text{pH} = 2$ enthielt. Es kam zur Ausbildung von Grenzschichten, deren Wanderungsgeschwindigkeit leider nicht konstant war. Der Grund lag in der Anwesenheit von Natriumionen aus der Pufferlösung, die die Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht beeinflussten.

Weitere Versuchsreihen mit großen Vorratsgefäßen an Indikatorlösung, jedoch ohne Zusatz von Pufferlösung, führten zu konstant wandernden Grenzschichten. Jedoch nahm die Wasserstoffionenkonzentration während der Messung trotz der Vorratslösung stark ab.

Diese Erscheinung führte zu der Frage, wie die Verhältnisse der einzelnen Konzentrationen der vorliegenden Ionenspezies direkt an der Grenzschicht beschaffen sind. Zu diesem Zweck wurden Messungen durchgeführt, bei denen nach der Wanderung der Grenzschicht ein bestimmtes Volumen der Meß- und der Indikatorlösung abgenommen werden konnte, um die einzelnen Konzentrationen bestimmen zu können.

3.3 Apparative Einzelheiten

3.3.1 Die Meßzelle und die Elektroden

Abb. 1 zeigt die erste Ausführung der Apparatur, die es gestattet, Versuche nach dem absteigenden Verfahren durchzuführen. Die Meßstrecke besteht aus einem KPG-Rohr mit 4 mm Innendurchmesser. Die Grenzschrift wird am KPG-Schwalbenschwanzhahn (Innenbohrung 4 mm) erzeugt.

Als Elektroden wurden im abgeschlossenen Kathodenraum eine Ag/AgCl-Elektrode und im offenen Anodenraum eine Co-Elektrode verwendet. Die Ag/AgCl-Elektrode bestand aus 3 mm starkem Silberdraht (99,99 %, Fa. Degussa), der in ein Glasrohr eingeklebt war, das durch eine Schliffkappe nach außen führte. Freiließen nur etwa 2-3 cm Silberdraht, die eigentliche Elektrode. Ein seitlich, oberhalb des Schliffes angesetzt, durch einen Teflonhahn verschließbares Glasrohr ermöglichte die Füllung des Elektrodenraumes bei bereits eingesetzten Elektroden.

Vor jeder Messung wurde auf der Elektrode eine AgCl-Schicht mit niedriger Stromstärke (max. 1 mA) aus einer 1 m Salzsäurelösung elektrolytisch abgeschieden. Um eine eventuelle Gasentwicklung während der Messung zu verhindern, wurde festes Silberchlorid, das mit der Elektrode Kontakt hatte, zugesetzt.

Der Anodenraum war über einen Heber mit einem Vorratsgefäß verbunden, in dem sich die Co-Anode befand.

3.3.2 Konstanthaltung der Temperatur

Die Temperaturabhängigkeit der Ueberführungszahlen liegt in wäßrigen Lösungen bei durchschnittlich $5 \cdot 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ (23). Die Genauigkeit der durchgeführten Konzentrationsbestimmungen des „analytical-boundary“-Verfahrens liegt aber nur bei $\pm 2\%$. Aus diesem Grund wurde lediglich der Arbeitsraum

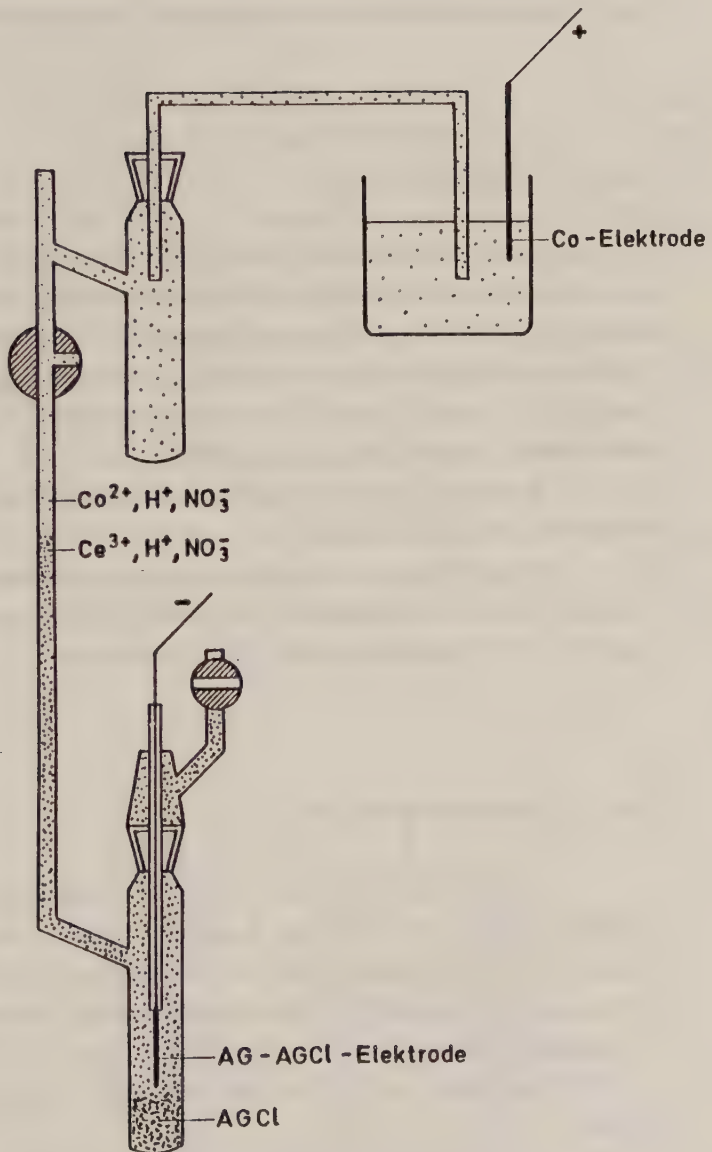


Abb. 1

mit Hilfe einer Raumklimabox auf $T = (25 \pm 1) ^\circ\text{C}$ thermostatisiert.

3.3.3 Der Meßstrom

Da Ueberführungszahlen nach Gl. (37) der geflossenen Ladungsmenge bzw. dem Strom proportional sind, wurde bei den Messungen mit einem Stromkonstanthalter gearbeitet. Der verwendete Bautyp (Fa. Hewlett-Packard, Typ 6186 B) zeigte Schwankungen der eingestellten Stromstärke von $\pm 0,1\%$. Die Messung der Stromstärke erfolgte mit einem Präzisionsmikroamperemeter (Fa. Marek, Bremen, Typ DX 1, Genauigkeit $\pm 0,05\%$).

Da die Spannung bei keiner Messung mehr als 200 V betrug, konnten Kriechströme vernachlässigt werden.

Die zur Berechnung der geflossenen Ladungsmenge benötigte Zeit wurde mit Hilfe einer elektrischen Uhr (Fa. Friescke und Höpfner, Erlangen-Bruck, Typ FH 449, Ablesegenauigkeit $\pm 0,01$ min) gemessen.

3.4 Herstellung der Lösungen

Als Ausgangssubstanzen dienten $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ krist. reinst und $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ p.a. der Fa. Merck, Darmstadt. Die direkten Einwaagen wurden in 0,01 m Salpetersäure gelöst. Die Wasserstoffionenkonzentration der Salpetersäure war einmal mit Hilfe einer Glaselektrode (Fa. Schott und Gen., Einstabmeßkette Typ N 61) und einem Präzisions-pH-Meter (Fa. Knick, Berlin, Typ 350, Genauigkeit $\Delta\text{pH} = \pm 0,01$) und zum anderen durch Titration bestimmt worden.

Als Pufferlösung bei den ersten Messungen wurde eine Maßlösung „Titrisol“ der Fa. Merck, Darmstadt, verwendet (Citrat-Salzsäure-Puffer, Genauigkeit $\Delta\text{pH} = \pm 0,02$).

3.5 Messung der Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht

Die Beobachtung der Verschiebung der Grenzschicht erfolgte mit Hilfe eines Meßmikroskops, das auf einem Kathetometer montiert war (Fa. Fuess, Berlin, Typ C 6457). Das Okular dieses Meßmikroskops besaß ein Fadenkreuz, das so genau wie möglich auf die Grenzschicht eingestellt wurde. Die Grenzschicht wurde dabei kurzfristig von dem fokussierten Strahl einer Taschenlampe erhellt. Ein Streifen weißen Papiers, eng hinter das Meßrohr geheftet, erleichterte die Ablesung. Die Messung der zur Ermittlung der Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht benötigten Zeit erfolgte mit Hilfe der unter Kap. 3.3.3 beschriebenen Uhr.

Zur Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht aus den Meßdaten wird der Weg s gegen die dazugehörige Zeit t graphisch aufgetragen. Aus dem Anstieg der so erhaltenen Geraden läßt sich die Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht berechnen. In Tab. 1 und Abb. 2 ist eine solche Messung als Beispiel wiedergegeben.

Tabelle 1

$\frac{s}{\text{mm}}$	$\frac{t}{\text{min}}$	$\frac{I}{\text{mA}}$
194,42	0,00	9,000
181,75	15,01	9,000
169,15	29,98	9,001
156,35	45,02	9,000
143,66	59,97	9,002
131,03	74,97	9,001
118,25	90,03	9,000

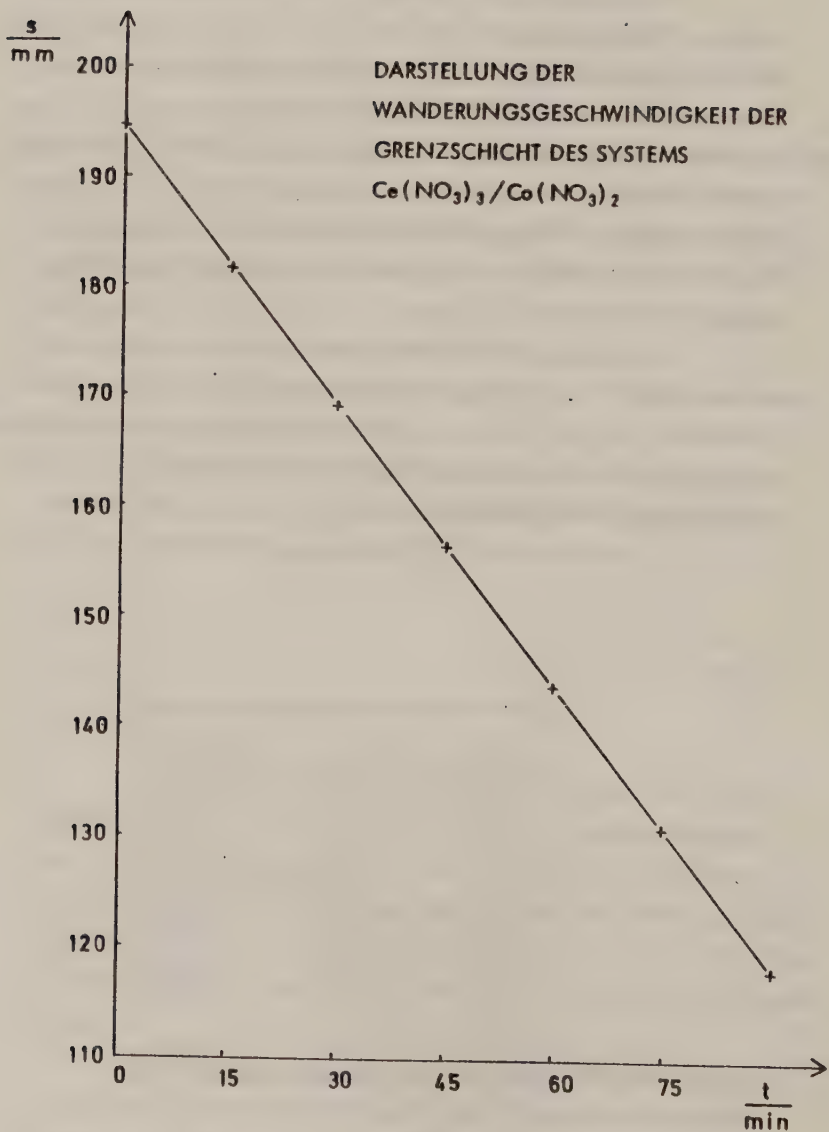


Abb. 2

Mit Hilfe der Gl. (37) wurden die Ueberführungszahlen berechnet.

Tab. 2 enthält die Ergebnisse dieser Messungen.

Tabelle 2

$\frac{c_{\text{Ce}^{3+}}}{\text{val l}^{-1}}$	$\frac{c_{\text{Co}^{2+}}}{\text{val l}^{-1}}$	$\frac{l}{\text{mA}}$	T_R	v	vv
0,220	0,215	8,0	0,4185	+ 2	4
0,220	0,215	7,9	0,4181	- 2	4
0,220	0,215	9,0	0,4176	- 7	49
0,220	0,215	8,5	0,4192	+ 9	81
0,220	0,215	9,0	0,4183	0	0

Temperatur : $(25 \pm 1) ^\circ\text{C}$

$T = 0,4183 \pm 0,0006$

$F = 96487 C_{\text{int}}$

Rohrdurchmesser : 4 mm

3.6 Meßzelle für die „analytical-moving-boundary“-Methode

Um die Verhältnisse der einzelnen Konzentrationen direkt an der Grenzschicht klären zu können, wurden mit der in Abb. 3 skizzierten Apparatur Versuche durchgeführt.

Die eigentliche Meßstrecke liegt bei dieser Apparatur zwischen den 4 mm KPG-Schwalbenschwanzhülsen S_2 und S_3 . Sie besteht aus einem

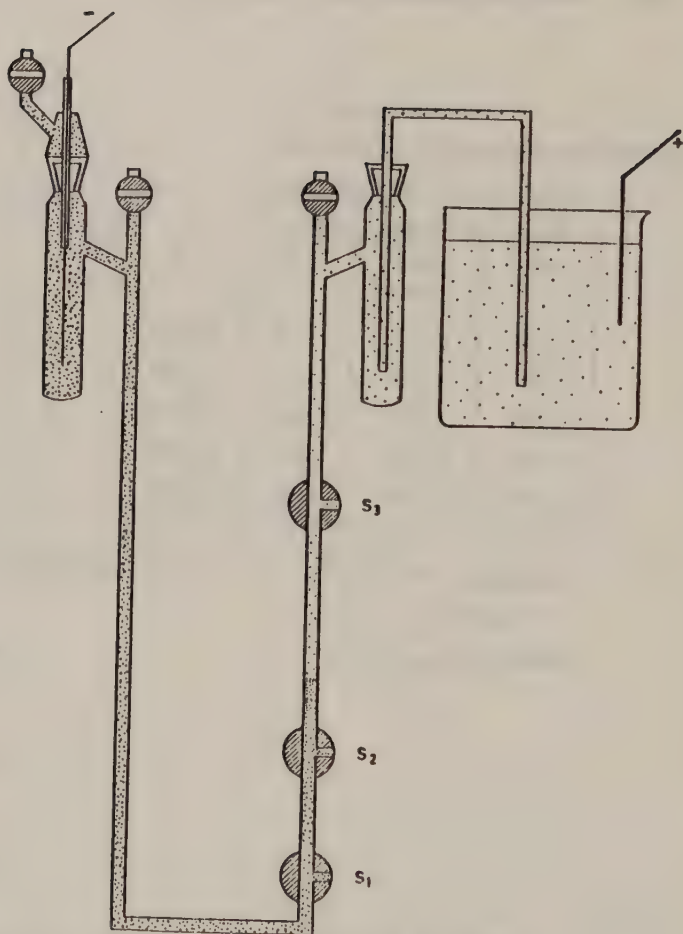


Abb. 3

KPG-Rohr mit einem Innendurchmesser von 4 mm. Die Erzeugung der Grenzschicht erfolgt am Hahn S_3 . Nachdem die wandernde Grenzschicht den Hahn S_2 erreicht hat, werden die Hähne S_1 , S_2 und S_3 geschlossen. Nun können die einzelnen Volumina der Meß- wie der Indikatorlösung für Untersuchungen den betreffenden Räumen entnommen werden. Die Messung der Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht erfolgt im KPG-Rohr zwischen den Hähnen S_2 und S_3 . Die entnommenen Lösungen können außerdem zur Leitfähigkeitsmessung benutzt werden.

Die Anordnung der Elektroden sowie die anderen Gegebenheiten der Messung stimmten mit dem unter Kap. 3.3 Ausgeführten überein.

3.6.1 Bestimmung der sich im Laufe einer Messung einstellenden Konzentrationen

Wie aus Kap. 3.4 hervorgeht, befanden sich folgende Ionen in den entnommenen, zu untersuchenden Lösungen:

Kationen: Ce^{3+} , Co^{2+} , H^+

Anionen: NO_3^-

Die Wasserstoffionenkonzentration der Cer-Lösung wie der Kobaltlösung als Indikatorlösung an der Grenzschicht konnte durch Titration mit 0,01 m NaOH bestimmt werden, da bei Cerverbindungen die Hydrolyse erst bei höherem pH merklich einsetzt.

Die Grenzschichtkonzentrationsbestimmung von Ce^{3+} und Co^{2+} erfolgte komplexometrisch mit einer frisch bereiteten EDTA-Lösung und einer frisch bereiteten Zinksulfatlösung. Die Konzentration der EDTA-Lösung war $c = 0,1 \text{ mol l}^{-1} \pm 0,05 \%$, diejenige der Zinksulfatlösung $c = 0,1 \text{ mol l}^{-1} \pm 0,05 \%$.

Zu Kontrollzwecken wurden die Konzentrationen der Ausgangslösungen ebenfalls durch komplexometrische Titration bestimmt. Außerdem wurden sowohl die Ausgangslösungen wie auch die einzelnen Lösungen der Grenz-

schicht einer Leitfähigkeitsmessung unterzogen.

Das Vorhandensein eines eventuellen Konzentrationsgradienten in der über die gedachte Bezugsebene gewanderten Indikatorlösung konnte trotz grosser Bemühungen nicht festgestellt werden.

Ein Beispiel der einzelnen Titrationsen ist in Tab. 3 enthalten.

Tabelle 3

Lösung an der Grenzschicht	Vorlage ml	Indikator	Titrationssmittel ml	Konzentration val l ⁻¹
Ce(NO ₃) ₃	0,5	0,1% alkohol. PAN	0,1 m EDTA 0,372	0,223
Co(NO ₃) ₂	0,5	Murexid	0,1 m EDTA 0,508	0,203
H ⁺	0,5	Mischindikator	0,01 m NaOH 0,49	0,098

3.6.2 Ergebnisse der „analytical - moving - boundary“ - Methode

In Tab. 4 sind sämtliche Daten der „analytical - moving - boundary“ - Messungen aufgeführt.

Die gefundenen Ergebnisse stimmten mit denen nach der Theorie zu erwartenden weitgehendst überein. Sie führten zu der Ueberlegung, daß eine

Tabelle 4

$\frac{c_{\text{Ce}^{4+}}(\text{A})}{\text{val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{c_{\text{H}^{+}} \cdot 10^2}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{G}{\text{m S}}$	$\frac{c_{\text{Ce}^{4+}}(\text{Gr})}{\text{val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{c_{\text{H}^{+}} \cdot 10^2}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{G}{\text{m S}}$	$\frac{c_{\text{Co}^{2+}}(\text{A})}{\text{val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{c_{\text{H}^{+}} \cdot 10^2}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{G}{\text{m S}}$	$\frac{c_{\text{Co}^{2+}}(\text{Gr})}{\text{val} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{c_{\text{H}^{+}} \cdot 10^2}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}}$	$\frac{G}{\text{m S}}$	$\frac{I}{\text{mA}}$	T_R
0,219	1,04	1,9396	0,217	0,97	1,9325	0,215	1,04	1,9909	0,202	0,94	1,9030	7,9	0,4181
0,219	1,04	1,9396	0,223	0,98	1,9315	0,215	1,04	1,9909	0,203	0,93	1,8924	8,5	0,4061
0,219	1,04	1,9396	0,219	0,97	1,9310	0,215	1,04	1,9909	0,202	0,90	1,8422	9,0	0,4183
0,179	1,05	1,6924	0,179	1,02	1,6868	0,175	1,05	1,7138	0,162	0,96	1,6329	6,5	0,4022
0,179	1,05	1,6924	0,179	1,02	1,6872	0,175	1,05	1,7138	0,166	0,96	1,6327	7,0	0,3973
0,219	1,04	1,9396	0,219	1,02	1,9250	0,207	1,06	1,9294	0,196	0,98	1,8332	8,5	0,3856

(A) $\hat{=}$ Ausgangslösung ; (Gr) $\hat{=}$ Lösung an der Grenzschicht ; Co²⁺: Indikatorlösung

unbedingte Notwendigkeit dafür besteht, die bei der Wanderung der Grenzschicht aus der Indikatorlösung verschwindenden Wasserstoffionen nachzuliefern. Diese Nachlieferung könnte durch einen kontinuierlichen Austausch frischer Indikatorlösung mit Hilfe einer Pumpe geschehen. So würde einerseits der pH-Wert der Lösung vor und hinter der Grenzschicht während der gesamten Messung ständig konstant gehalten werden, zum anderen würden die Produkte des Elektrodenprozesses an der Co-Anode ständig entfernt werden.

Ferner ergab sich der Gesichtspunkt, daß man den Versuch unternehmen mußte, eine Apparatur zu entwickeln, die mit möglichst wenig Aktivlösung die Durchführung von Ueberführungszahlmessungen gestattet. Letzteres ist notwendig, da im Falle der Transurane nur ein sehr begrenztes Flüssigkeitsvolumen zur Verfügung steht.

3.7 Die verbesserte Ueberführungsmeßzelle

Die Lösung der erwähnten Probleme zeigt die in Abb. 4 skizzierte Apparatur. Sie erlaubt die Messung von Ueberführungszahlen mit einem „Pfropf“ einer aktiven Lösung, z.B. einer Americiumlösung.

Die eigentliche Meßstrecke liegt bei dieser Apparatur zwischen den Hähnen S_2 und S_3 . Sie besteht aus einem KPG-Rohr mit einem Innendurchmesser von 4 mm. Die Messung der Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzschicht erfolgt im KPG-Rohr zwischen den Hähnen S_2 und S_3 . Im Falle einer radioaktiven Meßlösung mit γ -Strahlung wie beim Americium-241 geschieht die Messung der Grenzschichtwanderung mit Hilfe von γ -Szintillationszählern. Die Szintillationslichtausbeute innerhalb einer vorgegebenen Zeiteinheit wird dabei von einem Strahlungsmeßgerät registriert und auf einem Drucker wiedergegeben (25-27).

Die Grenzschichten werden durch Ueberschichten der entsprechenden Lösungen am Hahn S_1 und am Hahn S_2 erzeugt. Passiert die am Hahn S_2 erzeugte Grenzschicht den Hahn S_3 , so werden die Hähne S_1 , S_2 und S_3 ge-

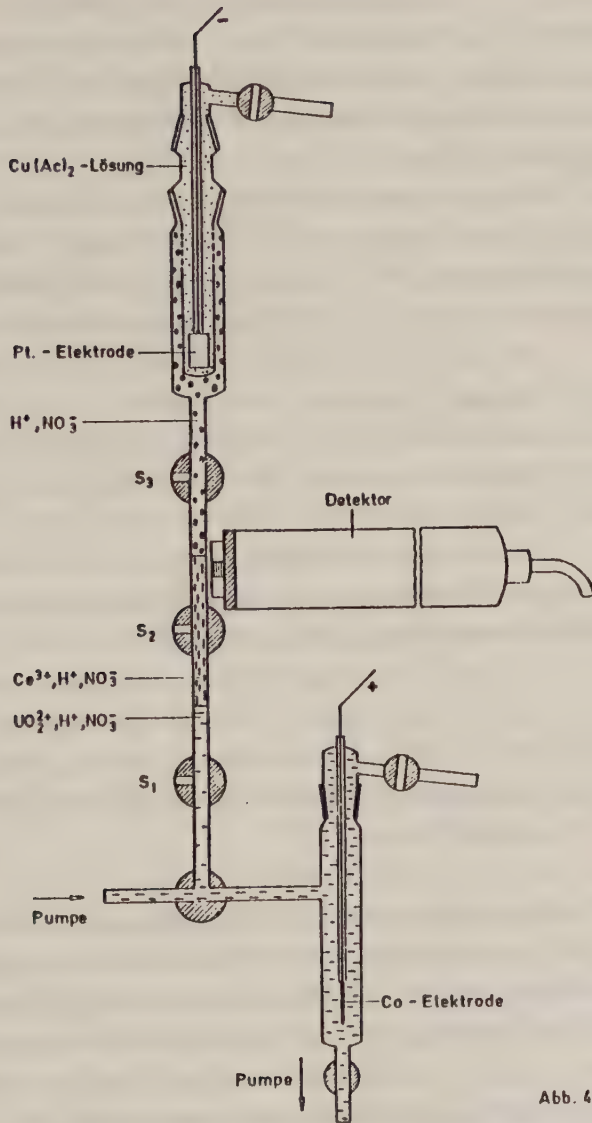


Abb. 4

geschlossen. Im Raum zwischen den Hähnen S_2 und S_3 befindet sich dann die Meßlösung - im vorliegenden Fall Cer als Modellsubstanz für Americium-241 -, deren Konzentration und deren Wasserstoffionenkonzentration nach Entnahme des Volumens exakt bestimmt werden können. Mit diesen Werten läßt sich dann die Ueberführungszahl berechnen.

Während der Messung wird zwecks Konstanthaltung des pH-Wertes die Indikatorlösung durch eine Dosierpumpe (Fa. Watson und Marlow, Falmouth-Cornwall, England, Typ Delta C) kontinuierlich erneuert, gleichzeitig werden die gebildeten Produkte des Elektrodenprozesses an der Co-Anode entfernt.

Die Meßzelle ist entgegen der in Abb. 1 und Abb. 3 beschriebenen für Messungen nach dem steigenden Verfahren konstruiert. Dies hatte zur Folge, daß eine andere Indikatorlösung gefunden werden mußte, deren Dichteverhältnis zu der Cer-Meßlösung es gestattete, mit einer aufsteigenden Grenzschrift zu messen.

Die Verwendung des Uranylions führte zu positiven Ergebnissen. Bezüglich der Kohlrausch-Bedingung und des Störzusatzes galten die gleichen theoretischen Ueberlegungen wie beim Kobaltnitrat.

3.7.1 Begründung der Auswahl des Salpetersäure / Cer(III) - nitrat / Uranyl nitrat - Systems

Da sämtliche nach einer Messung anfallenden Am-241-Lösungen nicht vernichtet werden dürfen, sondern aufgearbeitet werden müssen, ist es von großem Vorteil, möglichst wenig Verunreinigungen in die aufzuarbeitende Lösung gelangen zu lassen. Bei dem vorliegenden System - an Stelle der Modellsubstanz Cer steht bei den eigentlichen Messungen Americium - würden als einzige Verunreinigungen der anfallenden Waste-Lösung die Uranylionen auftreten; im sauren Medium muß von vornherein gearbeitet werden. Die Trennung Americium - Uran gelingt auf sehr elegante Weise durch Anionenaustausch-elution in 6 m Salpetersäure (28, 29).

3.7.2 Die optische Lokalisierung der Grenzschicht

Auf Grund der Auswahl des Systems konnte zur optischen Beobachtung der Wanderungsgeschwindigkeit der sich bildenden zwei Grenzschichten nicht die in Kap. 3.5 beschriebene Methode herangezogen werden. Da die Anwendung des Radioisotopenverfahrens nicht zweckmäßig erschien, wurde auf das Schlieren-Pattern-Verfahren ^(30, 31) zurückgegriffen. Bei diesem Verfahren werden die unterschiedlichen Brechungsindizes der vorhandenen Lösungen ausgenutzt. Eine genaue Beschreibung der modifizierten Schlieren-Pattern-Apparatur findet sich bei D. Hentschel ⁽²⁷⁾.

3.7.3 Messungen mit der verbesserten Ueberführungsmeßzelle

Die Schwierigkeiten dieser Messungen bestanden darin, das System $\text{HNO}_3/\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ so aufeinander abzustimmen, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der beiden sich bildenden Grenzschichten - zwischen Salpetersäure und Cer einerseits und zwischen Cer und Uran andererseits - gleich groß ist. Nur dann ist gewährleistet, daß sich in der über die gedachte Trennebene gewanderten Lösung kein nennenswerter Konzentrationsgradient ausbildet.

Um zunächst einmal die Wanderungsgeschwindigkeit der einen Grenzschicht des Pfropfens zu bestimmen, wurden Versuche im System $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ mit Cer als vorauslaufender Lösung durchgeführt. Die Uranylösung wurde durch direkte Einwaage von $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ p.a. der Fa. Merck, Darmstadt, hergestellt. Es wurde eine Ueberführungszahl für die Cer-Komponente erhalten.

Die Kathode bestand bei diesen Versuchen aus einer konzentrierten Kupferacetatlösung, in die eine Platinelektrode eintauchte. Kupferacetatlösung und Platinelektrode waren vom eigentlichen Kathodenraum durch einen Glasfinger mit Diaphragma getrennt. Bei Stromfluß schied sich an der Platinelek-

trode Kupfer ab. Diese Elektrode erwies sich gegenüber der Silber/Silberchlorid-elektrode als bedeutend vorteilhafter.

Mit Hilfe der Kohlrausch-Bedingung wurde nun die Wasserstoffionen-konzentration für das System $\text{HNO}_3/\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ berechnet. Ziel der Messungen mit diesem System war es, bei den gleichen Bedingungen wie im ersten System (gleiche Stromstärke, gleiche Temperatur, dieselbe Cerlösung) eine Grenzschicht zwischen Salpetersäure und Cer zu erhalten, die genau so schnell wie diejenige zwischen Cer und Uran wanderte. Nach einigen Schwierigkeiten konnten auch diese Messungen mit Erfolg abgeschlossen werden.

An diese Versuchsreihen schlossen sich nun die eigentlichen Messungen mit der „Pfropfmethode“ an. Dabei ging es nicht so sehr darum, die analytische Konzentration des „Meßions“ nach der Wanderung zu bestimmen, sondern im Vordergrund stand die Frage, ob es möglich ist, in einem solch komplexen System die verschiedenen Parameter derart in Uebereinstimmung zu bringen, daß die Voraussetzungen für eine erfolgreiche Ueberführungszahlbestimmung erfüllt sind. Das bedeutete, die gleiche Wanderungsgeschwindigkeit für die beiden Grenzschichten zu erhalten. Diese Aufgabe wurde mit Erfolg gelöst. In Tab 5 ist eine solche Messung als Beispiel wiedergegeben.

3.8 Zusammenfassung der Ueberführungszahlmessungen

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bezüglich der Ueberführungszahlbestimmung war es, eine geeignete Apparatur zu entwickeln, die die theoretischen und praktischen Anforderungen zur Messung der Transurane erfüllt. Zur Vermeidung der mit erheblichem Arbeitsaufwand verbundenen „Glove-Box-Technik“ sollte diese Apparatur zunächst außerhalb der Boxen mit einer Modellsubstanz getestet werden.

Als Modellsubstanz wurde das Element Cer in 0,01 m Salpetersäure gewählt.

Tabelle 5

Grenzschicht $\text{HNO}_3/\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$			Grenzschicht $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$		
$\frac{s}{\text{mm}}$	$\frac{t}{\text{min}}$	$\frac{I}{\text{mA}}$	$\frac{s}{\text{min}}$	$\frac{t}{\text{min}}$	$\frac{I}{\text{mA}}$
0,00	75,52	8,000	0,00	75,68	8,000
10,00	82,71		10,01	82,78	
20,01	89,73		20,03	89,92	8,000
30,00	96,83	8,001	30,00	96,92	
40,00	103,83		40,01	103,99	
50,00	110,93		50,00	111,08	
60,00	118,00		60,00	118,09	8,000
70,00	125,04	8,000	70,01	125,20	
80,03	132,13		80,00	132,25	8,000
90,04	139,30		90,04	139,42	
100,01	146,33	8,000	100,01	146,50	8,000
110,01	153,37				
120,01	160,41				
140,02	174,48	8,000			
160,03	188,31				
170,01	195,09	8,000			

Nach der Methode der wandernden Grenzschicht wurden Ueberführungszahlen der Cer-Komponente mit Kobaltnitrat als Indikator bestimmt.

Untersuchungen der Verhältnisse der einzelnen Konzentrationen von Meß- und Indikatorlösung direkt an der Grenzschicht ergaben - innerhalb der Fehlerbreiten der angewandten Nachweismethoden - weitestgehende Uebereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen. Sie führten zu der verbesserten Ueberführungsmeßzelle, bei der zum ersten Mal - auf Grund von charakteristischen Eigenschaften der Transurane - versucht werden sollte, mit einem „Pfropf“ als Meßlösung zu arbeiten. Für die Lösung dieses Problems war die Entwicklung eines „Dreiersystems“ unter besonderer Berücksichtigung der Aufarbeitung sämtlicher später anfallender Waste-Lösungen der Transurane notwendig.

Das entwickelte „Dreiersystem“ Salpetersäure / Cer(III)-nitrat / Uranyl nitrat wurde so aufeinander abgestimmt, daß die beiden Grenzschichten mit der gleichen Geschwindigkeit wanderten.

Nach erfolgreichem Test mit der Modellsubstanz konnte die prinzipielle Anwendbarkeit dieser Methode gezeigt werden, wobei der technische Aufbau der Apparatur und die angewandten Analysenverfahren derart gewählt wurden, daß sie auch in der Boxentechnik benutzt werden können.

4 EINFUEHRUNG IN DIE LEITFAEHIGKEITSTHEORIEN VON ELEKTROLYTLOESUNGEN

Alle modernen Elektrolyttheorien haben diejenige von Debye und Hückel zur Grundlage. Diese Theorie postuliert eine kugelsymmetrische Ionenwolke, die sich um ein Ion ausbildet. Der Durchmesser dieser „Ionenwolke“ wird bekanntlich mit abnehmender Elektrolytkonzentration und zunehmender DK größer, die elektrostatischen Wechselwirkungen gleichsinnig geladener Ionen hingegen immer geringer.

Um auch irreversible Vorgänge, wie z. B. die Wanderung der Ionen im elektrischen Feld, erfassen zu können, hat L. Onsager⁽³²⁾ die Theorie erweitert, indem er zwei Effekte, den elektrophoretischen und den Relaxationseffekt, in der Rechnung berücksichtigte.

Die Ursache des Relaxationseffektes liegt in der ständigen Störung und Neuausbildung der Ionenwolke durch die erzwungene Bewegung der Ionen. So lange die Ionenwolke nicht dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes ausgesetzt ist, ist sie im stationären Zustand kugelsymmetrisch. Sobald die Ionen jedoch durch ein äußeres elektrisches Feld in Bewegung gesetzt werden, muß sich die Ionenwolke vor jedem Ion neu ausbilden, während sie hinter ihm abgebaut wird. Würde dieser Auf- bzw. Abbau momentan erfolgen, so wäre hierdurch keine Unsymmetrie bedingt. Da jedoch der Auf- bzw. Abbau der Ionenwolke eine gewisse Zeit, die sogenannte Relaxationszeit, erfordert, wird die Ionenwolke unsymmetrisch ausgebildet. Ihre mittlere Ladungsdichte ist daher vor dem Ion kleiner, hinter ihm dagegen größer als im Ruhezustand, so daß daraus eine elektrostatische Bremswirkung resultiert. Diese ist um so stärker, je schneller sich das Zentrion bewegt und je näher die einzelnen Ladungen einander im zeitlichen Mittel kommen, d. h. je größer die Konzentration der Ionen ist.

Bedingt durch den Relaxationseffekt, tritt bei der Wanderung der Ionen im elektrischen Feld ein dem äußeren elektrischen Feld entgegenwirkendes Zusatzfeld auf, das sogenannte Relaxationsfeld ΔE . Bei extrem verdünnten Lösungen eines binären Elektrolyten mit den Ladungszahlen z_+ und z_- erhielt Onsager für das Relaxationsfeld ΔE den Ausdruck:

$$\Delta E = \frac{z_+ z_- e^2}{3 \epsilon k T} \frac{\bar{q} \chi}{1 + \sqrt{\bar{q}}} E = - \frac{z_+ |z_-| e^2}{3 \epsilon k T} \frac{\bar{q} \chi}{1 + \sqrt{\bar{q}}} E \quad (43)$$

wobei $\bar{q}$ durch die Beziehung

$$\bar{q} \equiv \frac{z_+ |z_-|}{z_+ + |z_-|} \frac{\lambda_+^0 + \lambda_-^0}{|z_-| \lambda_+^0 + z_+ \lambda_-^0} \quad (44)$$

definiert ist. Hierbei bedeuten ϵ die Dielektrizitätszahl, k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur und χ^{-1} der Radius der Ionenwolke. Aus Gl. (43) ist zu erkennen, daß der Relaxationseffekt sich um so stärker bemerkbar macht, je größer die Feldstärke des äußeren Feldes und damit die Geschwindigkeit des Ions ist.

Für den Betrag der insgesamt resultierenden elektrischen Kraft $\tilde{F}$, die bei der Wanderung auf das Ion einwirkt, erhält man:

$$\tilde{F} = |z_i| e_0 (E + \Delta E) \quad (45)$$

und für den Betrag der relativen Geschwindigkeit des Ions $\tilde{v}_i$:

$$\tilde{v}_i = u_i^0 (E + \Delta E) \quad (46)$$

u_i^0 ist die Ionenbeweglichkeit der Ionensorte i bei $I \rightarrow 0$ *)

Durch ein äußeres elektrisches Feld E erfährt ein Ion i bei der Ionenstärke $I \rightarrow 0$ die Geschwindigkeit v_i^0 :

$$v_i^0 = u_i^0 E \quad (47)$$

*) Die Ionenstärke ist definiert durch:

$$I \equiv \frac{m}{2} (\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2) = \frac{1}{2} (m_+ \nu_+ z_+^2 + m_- \nu_- z_-^2)$$

ν_+ und ν_- bedeuten die Zerfallszahlen, m ist die molare Konzentration

Einsetzen der Gln. (47) und (43) in Gl. (46) unter der Berücksichtigung von Gl. (2) führt zu:

$$\tilde{v}_i = v_i^0 \left(1 - \frac{z_+ |z_-| e^2}{3 \epsilon k T} \frac{\bar{q} \kappa}{1 + \sqrt{\bar{q}}} \right) \quad (48)$$

Diese Gleichung stellt die Onsager-Gleichung, korrigiert auf den Relaxationseffekt, dar.

Der elektrophoretische Effekt ist hydrodynamischer Natur. Er beruht darauf, daß das Zentrallion mit seiner Hydrathülle sich nicht in einem ruhenden Medium bewegt. Da sich in der Ionenwolke vorwiegend entgegengesetzt geladene Ionen befinden, die sich mit ihren Hydrathüllen in der entgegengesetzten Richtung bewegen, unterliegt es der Einwirkung einer zusätzlichen Reibungskraft.

Diese hängt ebenfalls von der ionalen Konzentration ab, da mit wachsender Konzentration die Begegnungen der Solvathüllen entgegengesetzt wandernder Ionen häufiger werden.

Die Berücksichtigung des elektrophoretischen Effektes in der Leitfähigkeitstheorie geht davon aus, daß sich ein Ion gegen den ihm entgegenströmenden Elektrolyten bewegt. Die sich daraus ergebende Reibungskraft ist gegeben durch das Stokessche Gesetz:

$$\vec{F}_R = - 6 \pi \eta r \vec{v}_i \quad (49)$$

wobei η die Viskosität, r der „Radius“ und $\vec{v}_i$ die Geschwindigkeit des solvatisierten Ions bedeuten.

Nach Robinson und Stokes⁽³³⁾ gilt bei Einwirkung des äußeren elektrischen Feldes und des zusätzlichen Relaxationsfeldes für die durch den elektrophoretischen Effekt bedingte Verringerung der Relativgeschwindigkeit:

$$\Delta v_+ = + (E + \Delta E) e_0 \frac{z_+ z_- - z_+^2}{a(z_+ - z_-)} \frac{\kappa a}{6 \pi \eta (1 + \kappa a)} \quad (50)$$

$$\Delta v_- = + (E + \Delta E) e_0 \frac{z_+ z_- - z_-^2}{a(z_+ - z_-)} \frac{\chi a}{6 \pi \eta (1 + \chi a)} \quad (51)$$

Hierbei bedeutet a den Minimalabstand, auf den sich ein beliebiges freies Ion dem Zentralion nähern kann („distance of closest approach“). Diese Größe ist streng von dem Ion-Ion-Parameter zu unterscheiden. Nur wenn große unsolvatisierte Ionen vorliegen, entspricht a diesem Parameter. Im Falle assoziierter Elektrolyte ist dagegen a näherungsweise gleich dem Bjerrum-Parameter q .⁽³⁴⁾

Somit ergibt sich für die auf den Relaxations- und den elektrophoretischen Effekt korrigierte Ionengeschwindigkeit durch Kombination der Gln. (46) und (50), z. B. für das Kation:

$$v_+ = \tilde{v}_+ + \Delta v_+ \quad (52)$$

$$v_+ = u_+^0 (E + \Delta E) + (E + \Delta E) e_0 \frac{(z_+ z_- - z_+^2)}{(z_+ - z_-)} \frac{\chi}{6 \pi \eta (1 + \chi a)} \quad (53)$$

beziehungsweise

$$v_+ = u_+^0 (E + \Delta E) \left[1 - \frac{e_0}{u_+^0} \frac{(z_+^2 - z_+ z_-)}{(z_+ - z_-)} \frac{\chi}{6 \pi \eta (1 + \chi a)} \right] \quad (53a)$$

und mit $u_+^0 = \frac{v_+^0}{E}$:

$$\frac{v_+}{v_+^0} = \left[1 - \frac{e_0}{u_+^0} \frac{(z_+^2 - z_+ z_-)}{(z_+ - z_-)} \frac{\chi}{6 \pi \eta (1 + \chi a)} \right] \left(1 + \frac{\Delta E}{E} \right) \quad (54)$$

Da dasselbe äußere elektrische Feld sowohl für v_+ als auch für v_+^0 verantwortlich ist, kann der Quotient $\frac{v_+}{v_+^0}$ durch den Quotienten der Einzel-

Ionenleitfähigkeiten $\frac{\lambda_+}{\lambda_+^0}$ *) ersetzt werden.

Somit erhält man für die Leitfähigkeit des Kations:

$$\frac{\lambda_+}{\lambda_+^0} = \left[1 - \frac{F^2 (z_+^2 - z_+ z_-)}{N_A \lambda_+^0 (z_+ - z_-)} \frac{\kappa}{6 \pi \eta (1 + \kappa a)} \right] \left(1 + \frac{\Delta E}{E} \right) \quad (55)$$

beziehungsweise

$$\lambda_+ = \left[\lambda_+^0 - \frac{F^2 (z_+^2 - z_+ z_-)}{N_A (z_+ - z_-)} \frac{\kappa}{6 \pi \eta (1 + \kappa a)} \right] \left(1 + \frac{\Delta E}{E} \right) \quad (55a)$$

Der entsprechende Ausdruck für das Anion lautet:

$$\lambda_- = \left[\lambda_-^0 - \frac{F^2 (z_-^2 - z_+ z_-)}{N_A (z_+ - z_-)} \frac{\kappa}{6 \pi \eta (1 + \kappa a)} \right] \left(1 + \frac{\Delta E}{E} \right) \quad (56)$$

Setzt man die Gln. (55a) und (56) in die für binaire, vollständig dissoziierte Elektrolyte gültige Beziehung

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- \quad (57)$$

ein, so erhält man für die Äquivalentleitfähigkeit unter Berücksichtigung des elektrophoretischen Effektes:

$$\Lambda = \left[\Lambda^0 - \frac{F^2 (z_+^2 - z_-^2)}{(z_+ - z_-)} \frac{\kappa}{6 \pi \eta (1 + \kappa a)} \right] \left(1 + \frac{\Delta E}{E} \right) \quad (58)$$

*) Es gilt:

$$\frac{v_+}{v_+^0} = \frac{u_+ E}{u_+^0 E} = \frac{F u_+ E}{F u_+^0 E} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+^0}$$

bzw. nach Vereinfachung:

$$\Lambda = \left[\Lambda^0 - \frac{F^2}{6 \pi \eta N_A} (z_+ - z_-) \frac{\kappa}{1 + \kappa a} \right] \left(1 + \frac{\Delta E}{E} \right) \quad (58a)$$

4.1 Das Onsager-Grenzgesetz

Setzt man in Gl. (58a) den Relaxationsterm $\frac{\Delta E}{E}$ (Gl. 43) ein, führt ferner die Näherung $(1 + \kappa a) \approx 1$ durch und vernachlässigt das gemischte Produkt aus Relaxations- und elektrophoretischem Term ^{*)} als klein gegenüber den anderen Termen, so erhält man das Onsager-Grenzgesetz ⁽³⁵⁻³⁷⁾ für verdünnte Lösungen:

$$\Lambda = \Lambda^0 - \frac{z_+ |z_-| e^2}{3 \epsilon k T} \frac{\bar{q} \kappa}{1 + \sqrt{\bar{q}}} \Lambda^0 - \frac{F^2}{6 \pi \eta N_A} (z_+ - z_-) \kappa \quad (59)$$

Mit

$$\kappa = \left(\frac{8 \pi N_A e^2}{1000 \epsilon k T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (38-40) \quad (60)$$

kann man in Gl. (59) im Falle eines binären Elektrolyten die stoffspezifischen Konstanten zusammenfassen zu:

*)

$$\left(- \frac{F^2 \kappa}{6 \pi \eta N_A} (z_+ + |z_-|) \frac{\Delta E}{E} \right) \text{ als klein gegenüber den anderen Termen.}$$

$$S_1 \equiv \left(\frac{8 \pi N_A}{1000} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{e_o^3 z_+ |z_-| \bar{q}}{3 (\epsilon k T)^{3/2} (1 + \sqrt{q})} \quad (61)$$

und mit $F = e_o N_A$

$$S_2 \equiv \left(\frac{8 \pi N_A}{1000} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{e_o^2 F (z_+ - z_-)}{(\epsilon k T)^{1/2} 6 \pi \eta} \quad (62)$$

Somit kann Gl. (59) vereinfacht werden zu:

$$\Lambda = \Lambda_o - [S_1 \Lambda_o + S_2] \sqrt{I} = \Lambda_o - S \sqrt{I} \quad (63)$$

Für einen vollständig dissoziierten 1. 1-Elektrolyten wird:

$$\sqrt{I} = \sqrt{c} = \sqrt{m} \quad (64)$$

wobei c die analytische Äquivalentkonzentration und m die molare Konzentration bedeuten, so daß Gl. (63) formal mit dem von Kohlrausch empirisch gefundenen Quadratwurzelgesetz übereinstimmt:

$$\Lambda = \Lambda_o - A \sqrt{c} \quad (65)$$

4.2 Die Assoziationskonstante

Wendet man das Massenwirkungsgesetz auf das Dissoziationsgleichgewicht eines binären Elektrolyten an, so erhält man die thermodynamische Dissoziationskonstante K_D . Der reziproke Wert dieser Konstanten wird als Assoziationskonstante K_A bezeichnet (41).

4.2.1 Die Dissoziationskonstante für einen binären mehrwertigen Elektrolyten

Bei einem Elektrolyten der Ladungszahlen z_+ und z_- und der Zerfallszahlen ν_+ und ν_- kann man für die Aktivität der dissoziierten Teilchen:

$$a_+ = m_+ f_+ \quad \text{bzw.} \quad a_- = m_- f_- \quad (66)$$

und für den undissoziierten Anteil:

$$a_u = m_u f_u \quad (67)$$

schreiben. Hierbei bedeuten m_i die molare Konzentration und f_i der Aktivitätskoeffizient der Teilchenart i .

Für die Dissoziationskonstante K_D kann gesetzt werden:

$$K_D = \frac{a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-}}{a_u} = \frac{m_+^{\nu_+} f_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-} f_-^{\nu_-}}{m_u f_u} \quad (68)$$

Die Einführung von

$$m_+ = \nu_+ \Theta m \quad \text{bzw.} \quad m_- = \nu_- \Theta m \quad (69)$$

$$\text{und} \quad m_u = (1 - \Theta) m$$

liefert:

$$K_D = \frac{(\nu_+^{\nu_+} \Theta^{\nu_+} m^{\nu_+} f_+^{\nu_+}) (\nu_-^{\nu_-} \Theta^{\nu_-} m^{\nu_-} f_-^{\nu_-})}{(1 - \Theta) m f_u} \quad (70)$$

Setzt man nun

$$\nu = \nu_+ + \nu_- \quad (71a)$$

$$\nu_+^{\nu_+} = \nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} \quad (71b)$$

$$f_+^{\nu_+} = f_+^{\nu_+} f_-^{\nu_-} \quad (71c)$$

so vereinfacht sich Gl. (70) unter der Annahme, daß $f_u = 1$ ist, zu dem folgenden Ausdruck für die Dissoziationskonstante K_D :

$$(K_D)_{RT} = \frac{\nu_+^\nu \Theta^\nu m^{\nu-1} f_+^\nu}{1 - \Theta} \quad (72)$$

beziehungsweise für K_A :

$$(K_A)_{RT} = \frac{1 - \Theta}{\nu_+^\nu \Theta^\nu m^{\nu-1} f_+^\nu} \quad (73)$$

4.3 Moderne Leitfähigkeitstheorien

4.3.1 Fuoss-Onsager-Funktion für nichtassoziierte Elektrolyte

Die DHO-Theorie liefert infolge des frühen Reihenabbruchs der Gl. (58a) und der Näherungen für den Relaxations- und den elektrophoretischen Term nur die Grenzgerade an der $(\Lambda, \sqrt{c})$ -Kurve. Um die Leitfähigkeitstheorie auch auf höher konzentrierte Elektrolytlösungen nichtassoziiierter, symmetrischer Elektrolyte anwenden zu können, haben R. M. Fuoss und L. Onsager^(42,43) die DHO-Theorie erweitert. Sie erstellten durch Revision der Näherungen für den Relaxations- und den elektrophoretischen Term unter Berücksichtigung erweiterter Verteilungsfunktionen und durch problemgerechte Randbedingungen eine Leitfähigkeitsgleichung, deren funktionaler Zusammenhang lautet:

$$\Lambda = \Lambda^0 - \Lambda_I(m, \Lambda^0, a, \epsilon, T) - \Lambda_{II}(m, a, \epsilon, \eta, T) \quad (74)$$

Hierbei bedeutet Λ_I die durch den Relaxationseffekt bedingte Leitfähigkeitskorrektur, Λ_{II} die durch den elektrophoretischen Effekt bedingte Leitfähig-

keitskorrektur.

Für einen nichtassoziierten 1, 1-Elektrolyten gilt folgende Leitfähigkeitsgleichung (44, 45) :

$$\Lambda = \Lambda^0 - S^{1,1} \sqrt{m} + E'^{1,1} m \ln \{m\} + J_1^{1,1} m \quad (75)$$

Die einzelnen Koeffizienten der Terme lauten:

$$\tilde{S}^{1,1} = \tilde{S}_1^{1,1} \Lambda^0 + \tilde{S}_2^{1,1} \quad (76)$$

$$\tilde{S}_1^{1,1} = \frac{e_o^2 \chi^{1,1} q^{1,1}}{3 \epsilon k T (1 + \sqrt{q}) \sqrt{m}} \quad (77)$$

wobei

$$\bar{q}^{1,1} = \frac{1}{2}$$

ist.

$$\tilde{S}_2^{1,1} = \frac{F e_o \chi^{1,1}}{3 \pi \eta c_L \sqrt{m}} \cdot 10^8 \quad (78)$$

In Gl. (78) wird der Wert der Faradaykonstanten F in absoluten Coulomb mol^{-1} und der der Elementarladung e_o in elektrostatischen Einheiten eingesetzt. Die Verknüpfung beider Maßsysteme bildet der Wert $0,1 c_L$. c_L bedeutet die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

$$E'^{1,1} = \tilde{E}_1'^{1,1} \Lambda^0 - \tilde{E}_2'^{1,1} \quad (79)$$

$$\tilde{E}_1'^{1,1} = \frac{(\chi^{1,1} \sigma b^{1,1})^2}{24 m} \quad (80)$$

$$\tilde{E}_2'^{1,1} = \tilde{S}_2^{1,1} \frac{\sigma b^{1,1} \chi^{1,1}}{16 \sqrt{m}} \quad (81)$$

$$J_1^{1,1} = \tilde{\sigma}_1^{1,1} \Lambda^0 + \tilde{\sigma}_2^{1,1} \quad (82)$$

$$\tilde{\sigma}_1^{1,1} = 2 \tilde{E}_1^{1,1} \left[h(b^{1,1}) + 0,9074 + \ln \frac{\alpha \kappa^{1,1}}{\sqrt{m}} \right] \quad (83)$$

$$\tilde{\sigma}_2^{1,1} = \tilde{S}_1^{1,1} \tilde{S}_2^{1,1} + \tilde{E}_2^{1,1} \left[\frac{44}{3 b^{1,1}} - 2,0340 - 2 \ln \frac{\alpha \kappa^{1,1}}{\sqrt{m}} \right] \quad (84)$$

$$h(b^{1,1}) = \frac{2(b^{1,1})^2 + 2b^{1,1} - 1}{(b^{1,1})^3} \quad (85)$$

$$\kappa^{1,1} = \frac{8 \pi e_o^2 N_A m}{1000 \epsilon k T} \quad (86)$$

$$b^{1,1} = \frac{e_o^2}{\alpha \epsilon k T} \quad (87)$$

Da die Ausdrücke $\tilde{S}_1^{1,1}$, $\tilde{S}_2^{1,1}$, $\kappa^{1,1}$ und $b^{1,1}$ für 1, 1-Elektrolyte in der Literatur ⁽⁴⁶⁾ zahlenmäßig angegeben sind, ist es sinnvoll, zur Berechnung der entsprechenden Ausdrücke für höherwertige Elektrolyte Faktoren anzugeben, mit denen die erstgenannten zu multiplizieren sind ⁽⁴⁷⁾.

Für binäre, mehrwertige Elektrolyte mit den Ladungszahlen z_+ und z_- und den Zerfallszahlen ν_+ und ν_- folgt unter Berücksichtigung der unten aufgeführten Konstanten:

$$\kappa^{z_+, z_-} = A \kappa^{1,1} \quad (88)$$

$$\tilde{S}_1^{z_+, z_-} = A B \frac{\bar{q}}{1 + \sqrt{q}} \tilde{S}_1^{1,1} \quad (89)$$

$$\tilde{s}_2^{z_+, z_-} = A D \tilde{s}_2^{1,1} \quad (90)$$

$$b_+^{z_+, z_-} = z_+ |z_-| b^{1,1} \quad (91)$$

Für A, B und D ergeben sich die folgenden Ausdrücke:

$$A = \left(\frac{\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2}{2} \right)^{1/2} \quad (92)$$

$$B = z_+ |z_-| (2 + \sqrt{2}) \quad (93)$$

$$D = \frac{z_+ + |z_-|}{2} \quad (94)$$

Somit lautet für einen mehrwertigen, binären nichtassoziierten Elektrolyten die zu Gl. (75) analoge Leitfähigkeitsgleichung:

$$\Lambda = \Lambda^0 - S_+^{z_+, z_-} \sqrt{m} + E_+^{z_+, z_-} m \ln \{m\} + J_1^{z_+, z_-} \quad (95)$$

4.3.2 Fuoss-Onsager-Funktion für assoziierende Ionophore und ionogene Elektrolyte

Um einen Uebergang von der Leitfähigkeitsgleichung nichtassoziierten Elektrolyte zu derjenigen eines assoziierten Elektrolyten zu erhalten, muß der Dissoziationsgrad des Elektrolyten bzw. die Assoziationskonstante Berücksichtigung finden.

Der funktionale Zusammenhang entsprechend Gl. (74) lautet bei Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit vom Dissoziationsgrad:

$$\Lambda = \Theta \left[\Lambda^0 - \Lambda_I (\Theta m, \Lambda^0, a, \epsilon, T) - \Lambda_{II} (\Theta m, a, \epsilon, \eta, T) \right] \quad (96)$$

Für einen assoziierten 1, 1-Elektrolyten gilt das Gleichungssystem (48):

$$\Lambda = \Theta [\Lambda^0 - S^{1,1} (\Theta m)^{1/2} + E'^{1,1} (\Theta m) \ln (\Theta m) + J_1 (\Theta m)] \quad (97)$$

mit

$$K_A^{1,1} = \frac{1}{K_D^{1,1}} = \frac{1 - \Theta}{\Theta^2 m f_{\pm}^2} \quad (98)$$

und (49)

$$-\ln f_{\pm} = \frac{q \chi^{1,1}}{1 + q \chi} = \frac{\tau}{1 + \tau} \quad (99)$$

wobei $\tau = \frac{a b^{1,1}}{2} \chi^{1,1} = q \chi^{1,1}$ ist. $f_{\pm}$ bedeutet der mittlere Aktivitätskoeffizient, a ist im vorliegenden Falle der Ion-Ion-Parameter und q der Bjerrum-Parameter.

Die weiteren in den Gln. (97) und (99) auftretenden Größen sind mit denen in Kap. 4.3.1 identisch, so daß die Umrechnung auf binäre, mehrwertige Elektrolyte mit den dort angegebenen Faktoren ohne weiteres möglich ist.

Die Ableitung der Dissoziationskonstanten für höherwertige Elektrolyte wurde in Kap. 4.2.1 durchgeführt.

5 THEORETISCHE BEHANDLUNG DER LEITFÄHIGKEIT VON ELEKTROLYTMISCHUNGEN

Die theoretische Behandlung der Leitfähigkeit von Elektrolytmischungen in der Literatur (50-54) gliedert sich hauptsächlich in zwei Richtungen.

Eine Reihe von Autoren betrachtet die Mischung zweier binärer Elektrolyte mit einem gemeinsamen Anion als einen einzigen ternären Elektrolyten (51-53).

Im Gegensatz dazu werden in der „Mischungsregel“ die Elektrolyte als unabhängige Mischung zweier binärer Elektrolyte angesehen (55). Danach setzt sich die Gesamtäquivalentleitfähigkeit der Mischung additiv aus den Einzelanteilen zusammen. Die Kenntnis der Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit eines der Elektrolyte ermöglicht es, vorhandene Ergebnisse auf ein „Standardsystem“ umzurechnen. Als „Standardsystem“ wird im vorliegenden Fall reines Wasser unter Ausschluß der Hydrolyse gewählt. Die Wahl dieses Bezugssystems ist deshalb notwendig, weil man darin die Ionenbeweglichkeiten mit denen anderer Ionenarten vergleichen und außerdem ohne Messung Daten in anderen wählbaren realen Systemen erhalten kann, wobei selbstverständlich einerseits die Gültigkeit der „Mischungsregel“ sowie andererseits die Anwendbarkeit der Fuoss-Onsager-Gleichung für assoziierte unsymmetrische Elektrolyte gewährleistet sein muß.

5.1 Umrechnung auf das Standardsystem

Mischungssystem zweier nichtassoziiierender binärer Elektrolyte

Beim Vorliegen einer hypothetischen Mischung zweier nichtassoziiierender binärer Elektrolyte mit gemeinsamem Anion, die keine gegenseitigen Wechselwirkungen aufeinander ausüben sollen, läßt sich die Äquivalentleitfähigkeit für dieses Mischungssystem schreiben zu:

$$\Lambda_{\text{ges}} = \frac{\kappa_{\text{ges}}}{c_{\text{ges}}} \quad (100)$$

Hierbei ist Λ_{ges} die Gesamtäquivalentleitfähigkeit des Mischungssystems, κ_{ges} die spezifische Gesamtleitfähigkeit des Mischungssystems und $\hat{c}_{\text{ges}}$ die analytische Gesamtäquivalentkonzentration des Mischungssystems.

Nach Gl. (8) gilt:

$$\kappa_{\text{ges}} = c_+^{(1)} \lambda_+^{(1)} + c_- \lambda_- + c_+^{(2)} \lambda_+^{(2)} \quad (101)$$

Es bedeuten:

$c_+^{(i)}$: Ionale Äquivalentkonzentration des Kations des Elektrolyten i (i = 1, 2)

$\lambda_+^{(i)}$: Ionenleitfähigkeit des Kations des Elektrolyten i

c_- : Ionale Äquivalentkonzentration des gemeinsamen Anions

λ_- : Ionenleitfähigkeit des gemeinsamen Anions

Zerlegt man c_- formal in zwei Anteile $c_-^{(i)}$, wobei der eine der Kationenkonzentration $c_+^{(1)}$, der andere derjenigen von $c_+^{(2)}$ entspricht, so erhält man:

$$\kappa_{\text{ges}} = c_+^{(1)} \lambda_+^{(1)} + c_-^{(1)} \lambda_- + c_+^{(2)} \lambda_+^{(2)} + c_-^{(2)} \lambda_- \quad (102)$$

Setzt man

$$c_+^{(1)} = c_-^{(1)} = c^{(1)} \quad \text{und} \quad c_+^{(2)} = c_-^{(2)} = c^{(2)}$$

$\hat{c}^{(i)}$: Analytische Äquivalentkonzentration des Elektrolyten i

so folgt aus Gl. (102) für den vorliegenden Sonderfall:

$$\kappa_{\text{ges}} = \hat{c}^{(1)} (\lambda_+^{(1)} + \lambda_-^{(1)}) + \hat{c}^{(2)} (\lambda_+^{(2)} + \lambda_-^{(2)}) \quad (103)$$

beziehungsweise

$$\kappa_{\text{ges}} = \hat{c}^{(1)} \Lambda^{(1)} + \hat{c}^{(2)} \Lambda^{(2)} \quad (103a)$$

Division durch $\hat{c}_{\text{ges}} = \hat{c}^{(1)} + \hat{c}^{(2)}$ liefert die als „Mischungsregel“ bekannte Gleichung:

$$\frac{\kappa_{\text{ges}}}{\hat{c}_{\text{ges}}} = \Lambda_{\text{ges}} = \frac{\hat{c}^{(1)}}{\hat{c}_{\text{ges}}} \Lambda^{(1)} + \frac{\hat{c}^{(2)}}{\hat{c}_{\text{ges}}} \Lambda^{(2)} \quad (104)$$

beziehungsweise

$$\Lambda_{\text{ges}} = \hat{y}^{(1)} \Lambda^{(1)} + \hat{y}^{(2)} \Lambda^{(2)} \quad (104a)$$

wobei

$$\hat{y}^{(1)} = \frac{\hat{c}^{(1)}}{\hat{c}_{\text{ges}}} \quad (105)$$

ist.

Diese Gleichung erlaubt bei Kenntnis aller Größen außer beispielsweise $\Lambda^{(1)}$ eine Abschätzung der Äquivalentleitfähigkeit des Elektrolyten 1 in dem Mischungssystem.

Mit

$$\hat{y}^{(2)} = 1 - \hat{y}^{(1)} \quad (106)$$

folgt aus Gl. (104a) für $\Lambda^{(1)}$:

$$\Lambda^{(1)} = \frac{\Lambda_{\text{ges}} + (\hat{y}^{(2)} - 1) \Lambda^{(2)}}{\hat{y}^{(1)}} \quad (107)$$

5.1.2 Mischungssystem zweier binärer assoziierender Elektrolyte

Liegt ein Lösungsgemisch zweier binärer assoziierter Elektrolyte mit gemeinsamem Anion vor, deren ionale Wechselwirkungskräfte vergleichbar sein sollen, so ergibt sich analog den Gln. (100), (101) und (102) für die spezifische Gesamtleitfähigkeit des Mischungssystems:

$$\tilde{\Lambda}_{\text{ges}} = \frac{\tilde{\chi}_{\text{ges}}}{\tilde{c}_{\text{ges}}} \quad (*) \quad (108)$$

sowie

$$\tilde{\chi}_{\text{ges}} = \tilde{c}_{+}^{(1)} \tilde{\chi}_{+}^{(1)} + \tilde{c}_{-} \tilde{\chi}_{-} + \tilde{c}_{+}^{(2)} \tilde{\chi}_{+}^{(2)} \quad (109)$$

beziehungsweise

$$\tilde{\chi}_{\text{ges}} = \tilde{c}_{+}^{(1)} \tilde{\chi}_{+}^{(1)} + \tilde{c}_{-}^{(1)} \tilde{\chi}_{-} + \tilde{c}_{+}^{(2)} \tilde{\chi}_{+}^{(2)} + \tilde{c}_{-}^{(2)} \tilde{\chi}_{-} \quad (110)$$

Da im betrachteten Fall $\tilde{c}_{+}^{(i)} = \tilde{c}_{-}^{(i)}$ ist, läßt sich Gl. (110) zusammenfassen zu:

$$\tilde{\chi}_{\text{ges}} = \tilde{c}_{+}^{(1)} (\tilde{\chi}_{+}^{(1)} + \tilde{\chi}_{-}^{(1)}) + \tilde{c}_{+}^{(2)} (\tilde{\chi}_{+}^{(2)} + \tilde{\chi}_{-}^{(2)}) \quad (111)$$

Führt man in Gl. (111) den Dissoziationsgrad $\tilde{\Theta}^{(i)}$

$$\tilde{c}_{+}^{(i)} = \tilde{\Theta}^{(i)} \tilde{c}^{(i)} \quad (112)$$

der die ionale mit der analytischen Äquivalentkonzentration verknüpft sowie die nach Mac Innes⁽⁵⁶⁾ mit hinreichen genauer Näherung gültige Beziehung

$$\tilde{\Lambda}_e^{(i)} = \tilde{\chi}_{+}^{(i)} + \tilde{\chi}_{-}^{(i)} \quad (113)$$

ein, wobei $\Lambda_e^{(i)}$ die Äquivalentleitfähigkeit bei hypothetischer vollständiger Dissoziation des assoziierten Elektrolyten bedeutet, so erhält man:

$$\tilde{\chi}_{\text{ges}} = \tilde{\Theta}^{(1)} \tilde{c}^{(1)} \tilde{\Lambda}_e^{(1)} + \tilde{\Theta}^{(2)} \tilde{c}^{(2)} \tilde{\Lambda}_e^{(2)} \quad (114)$$

Division durch $\tilde{c}_{\text{ges}} = \tilde{c}^{(1)} + \tilde{c}^{(2)}$ ergibt analog den Gln. (104) und (104a):

$$\frac{\tilde{\chi}_{\text{ges}}}{\tilde{c}_{\text{ges}}} = \tilde{\Lambda}_{\text{ges}} = \tilde{\Theta}^{(1)} \tilde{\Lambda}_e \frac{\tilde{c}^{(1)}}{\tilde{c}_{\text{ges}}} + \tilde{\Theta}^{(2)} \tilde{\Lambda}_e \frac{\tilde{c}^{(2)}}{\tilde{c}_{\text{ges}}} \quad (115)$$

*)

Der Index „~“ bezieht sich in den folgenden Gleichungen stets auf dieses Mischungssystem.

beziehungsweise

$$\tilde{\Lambda}_{\text{ges}} = \tilde{\Theta}^{(1)} \tilde{\Lambda}^{(1)} \hat{y}^{(1)} + \tilde{\Theta}^{(2)} \tilde{\Lambda}^{(2)} \hat{y}^{(2)} \quad (115a)$$

Für die Äquivalentleitfähigkeit des Elektrolyten 1 in der Mischung gilt:

$$\tilde{\Lambda}^{(1)} = \tilde{\Theta}^{(1)} \tilde{\Lambda}_e^{(1)} \quad (116)$$

Somit lautet die „Mischungsregel“ für binäre assoziierte Elektrolyte:

$$\tilde{\Lambda}_{\text{ges}} = \tilde{\Lambda}^{(1)} \hat{y}^{(1)} + \tilde{\Lambda}^{(2)} \hat{y}^{(2)} \quad (117)$$

5.1.3 Fuoss-Onsager-Funktion für das Standardsystem ^{*)}

Auf die Gl. (116) läßt sich die Fuoss-Onsager-Gleichung für assoziierte Elektrolyte anwenden. In diese Gleichung muß für eine Elektrolytmischung als Konzentration die ionale Gesamtäquivalentkonzentration eingesetzt werden, da nur die freien Ionen zu den in den Koeffizienten der Terme berücksichtigten ionalen Wechselwirkungskräften beitragen. Es wird daher per definitionem ein Dissoziationsgrad

$$\tilde{\Theta}_{\text{ges}} \equiv \sum_i \tilde{\Theta}^{(i)} \hat{y}^{(i)} \quad (118)$$

eingeführt. $\tilde{\Theta}_{\text{ges}}$ stellt den Dissoziationsgrad einer Mischung dar, die als homogener hypothetischer Elektrolyt aufgefaßt wird, und dessen resultierende Eigenschaften sich hinsichtlich des Assoziationsverhaltens aus den Anteilen beider Elektrolyte zusammensetzen.

Die ionale Gesamtäquivalentkonzentration läßt sich wie folgt berechnen:

^{*)}

Reines Wasser unter Ausschluß der Hydrolyse, gekennzeichnet durch *

$$\tilde{\Theta}_{\text{ges}} = \tilde{\Theta}^{(1)} \hat{\gamma}^{(1)} + \tilde{\Theta}^{(2)} \hat{\gamma}^{(2)} \quad (119)$$

beziehungsweise mit Gl. (105):

$$\tilde{\Theta}_{\text{ges}} = \tilde{\Theta}^{(1)} \frac{\hat{c}^{(1)}}{\hat{c}_{\text{ges}}} + \tilde{\Theta}^{(2)} \frac{\hat{c}^{(2)}}{\hat{c}_{\text{ges}}} \quad (120)$$

Multiplikation mit $\hat{c}_{\text{ges}}$ führt zu:

$$\tilde{\Theta}_{\text{ges}} \hat{c}_{\text{ges}} = \tilde{\Theta}^{(1)} \hat{c}^{(1)} + \tilde{\Theta}^{(2)} \hat{c}^{(2)} \quad (121)$$

wobei $\tilde{\Theta}_{\text{ges}} \hat{c}_{\text{ges}}$ die ionale Gesamtäquivalentkonzentration darstellt.

Somit lautet die Fuoss-Onsager-Gleichung im Mischungssystem assoziiierter Elektrolyte:

$$\begin{aligned} \tilde{\Lambda}^{(i)} = & \tilde{\Theta}^{(i)} \left[\tilde{\Lambda}_o^{(i)} - S^{(i)} (\tilde{\Theta}_{\text{ges}} \hat{c}_{\text{ges}})^{1/2} + E'^{(i)} \tilde{\Theta}_{\text{ges}} \hat{c}_{\text{ges}} \ln(\tilde{\Theta}_{\text{ges}} \hat{c}_{\text{ges}}) + \right. \\ & \left. + J^{(i)}(\tilde{q}) \tilde{\Theta}_{\text{ges}} \hat{c}_{\text{ges}} \right] \end{aligned} \quad (122)$$

Bei der Anwendung dieser Gleichung in einer iterativen Ausgleichsrechnung hat es sich jedoch als zweckmäßig erwiesen, den Dissoziationsgrad $\tilde{\Theta}^{(i)}$ durch $\tilde{\Theta}_{\text{ges}}$ zu ersetzen. Da der Dissoziationsgrad $\tilde{\Theta}^{(i)}$ aus der Assoziationskonstanten (Gl. 73) ermittelt werden muß, ergibt sich die Schwierigkeit der Bestimmung eines gemeinsamen Aktivitätskoeffizienten beider Elektrolyte im Mischungssystem.

Für die zur praktischen Berechnung verwendeten Fuoss-Onsager-Gleichung kann geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \tilde{\Lambda}^{(i)} = & \tilde{\Theta}_{\text{ges}} \left[\tilde{\Lambda}_o^{(i)} - S^{(i)} (\tilde{\Theta}_{\text{ges}} \hat{c}_{\text{ges}})^{1/2} + E'^{(i)} \tilde{\Theta}_{\text{ges}} \hat{c}_{\text{ges}} \ln(\tilde{\Theta}_{\text{ges}} \hat{c}_{\text{ges}}) + \right. \\ & \left. + J^{(i)}(\tilde{q}) \tilde{\Theta}_{\text{ges}} \hat{c}_{\text{ges}} \right] \end{aligned} \quad (123)$$

Mit den aus dem Flußdiagramm ersichtlichen Vorgabewerten wird iterativ ein $\Lambda_{FO}^{(i)}$ -Wert berechnet, der anschließend mit einem aus der Mischungsregel bestimmten $\Lambda_{MR}^{(i)}$ -Wert so oft verglichen wird, bis die Differenz zwischen beiden ein Minimum erreicht hat. Die Berechnung dieses $\Lambda_{FO}^{(i)}$ -Wertes führt gleichzeitig zu neuen Näherungswerten von $J^{(i)}(q)$ und K_A .

Beim rechnerischen Uebergang auf das Standardsystem mögen die gleichen Verhältnisse der Aequivalentkonzentration vorliegen.

Weiterhin muß gelten:

$$\tilde{\Lambda}_0^{(i)} = \tilde{\Lambda}_0^{*(i)} \quad (124)$$

Unter Verwendung der oben bestimmten Assoziationskonstanten K_A , aus der sich der Dissoziationsgrad $\Theta^{*(i)}$ ermitteln läßt, und unter Verwendung aller berechneten Terme resultiert mittels der folgenden Gleichung im Standardsystem der $\tilde{\Lambda}^{*(i)}$ -Wert:

$$\begin{aligned} \tilde{\Lambda}^{*(i)} = & \Theta^{*(i)} \left[\tilde{\Lambda}_0^{*(i)} - S^{(i)} (\Theta^{*(i)} \hat{c}_{ges})^{1/2} + E^{(i)} \Theta^{*(i)} \hat{c}_{ges} \ln \left(\Theta^{*(i)} \hat{c}_{ges} \right) + \right. \\ & \left. + J^{(i)}(q) \Theta^{*(i)} \hat{c}_{ges} \right] \end{aligned} \quad (125)$$

Bei Kenntnis der Konzentrationsabhängigkeit eines der beiden Elektrolyte in Wasser und unter Anwendung des in Kap. 9 schematisch aufgezeigten iterativen Rechenverfahrens läßt sich damit die Konzentrationsabhängigkeit der Aequivalentleitfähigkeit des untersuchten Elektrolyten bezüglich des Standardsystems ermitteln.

Ein Vergleich der Ergebnisse der Bestimmungen der Konzentrationsabhängigkeit der Aequivalentleitfähigkeit und der Λ^0 -Werte von $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, die im System $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_2\text{O}$ und im Mischungssystem $\text{Co}(\text{NO}_3)_2/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ermittelt und auf das Standardsystem umgerechnet worden sind, zeigt beste Uebereinstimmung (24, 57).

6

STRAHLENSCHUTZMASSNAHMEN

Auf Grund der 60 keV- γ -Strahlung des Americium-241 ist es notwendig, die meisten Arbeitsgänge hinter Abschirmwänden aus Blei durchzuführen.

Im vorliegenden Fall betrug die maximale Aktivität 680 mCi. Sie trat bei der Herstellung der Ausgangslösung für Leitfähigkeitsmessungen, bei Reinigungs- und bei Wiederaufarbeitungsprozessen auf.

Die Dosisleistung, die von einer punktförmigen Strahlenquelle aus auf einen Körper einwirkt, berechnet sich nach der Gleichung:

$$DL_o = K_Y \frac{A}{r^2} \quad (126)$$

A bedeutet die Aktivität des Radionuklids, r der Abstand von der Strahlenquelle und K_Y die Dosisleistungskonstante.

Mit dem Zahlenwert von $0,14 \text{ R cm}^2 \text{ h}^{-1} \text{ mCi}^{-1}$ für $K_Y^{(58)}$ beträgt bei einer Aktivität von 680 mCi die Dosisleistung der γ -Strahlung an einem 10 cm von der Strahlenquelle entfernten Ort im Strahlenfeld 952 mR h^{-1}

952 mrem h^{-1} . Dieser Wert ist 381 mal größer als die maximal zulässige Dosisleistung von $2,5 \text{ mrem h}^{-1}$.

Die Gleichung für die Berechnung der Dosisleistung hinter einem Absorber lautet:

$$DL = DL_o B e^{-\mu d} \quad (127)$$

Dabei ist DL_o die Dosisleistung im Abstand r ohne Absorber, B der Aufbau- oder Zuwachsfaktor, μ der Massenschwächungskoeffizient und d das Flächen- gewicht des Absorbers.

Im betrachteten Fall sind folgende Zahlenwerte zu verwenden:

$$DL_o = 952 \text{ mrem h}^{-1}$$

$$B = 2$$

$$d^* = 2 \text{ mm}$$

$$d = \rho d^* = 11,34 \cdot 0,2 \text{ g cm}^{-2} = 2,27 \text{ g cm}^{-2}$$

$$\mu = 3,5 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$$

Damit liefert Gl. (127) eine Dosisleistung im Abstand von 10 cm von der Strahlungsquelle mit dazwischenliegendem Bleiabsorber:

$$DL = 0,7 \text{ mrem h}^{-1}$$

Dieser Wert liegt weit unter der maximal zulässigen Dosisleistung von $2,5 \text{ mrem h}^{-1}$. Eine 2 mm dicke Bleiabschirmung gestattet somit eine unbegrenzte Aufenthaltsdauer.

Da die maximal zulässige Dosisleistung für Hände und Unterarme um den Faktor 12 über derjenigen für Ganzkörperbestrahlung liegt, könnten die Hände maximal 15 min pro Tag ohne Bedenken im Strahlenfeld von 952 mrem h^{-1} , also vor dem Bleiabsorber in 10 cm Abstand, gehalten werden. Bei den durchgeführten Operationen betrug die Aufenthaltsdauer der Hände an diesem Ort nur ca. 5 bis 10 min pro Tag, zusätzlich wurden als weiterer Schutz Handschuhe mit Bleieinlagen verwendet.

Die im Laufe der Leitfähigkeitsmessungen auftretenden Aktivitäten lagen bei maximal 75 mCi. Für diese Aktivität beträgt die Dosisleistung der γ -Strahlung in 10 cm Entfernung von der Strahlenquelle ohne Abschirmung 105 mrem h^{-1} . Somit waren pro Tag maximal 135 min Aufenthaltsdauer für Hände und Unterarme in dieser Entfernung zulässig. Dieses Zeitlimit wurde während der Messungen nie überschritten.

7 APPARATIVE EINZELHEITEN

7.1 Die Handschuh-Boxen (Glove-Boxes)

Americium-241 ist wie die meisten Transurannuklide als α -Strahler bei Inkorporation stark radiotoxisch. Aus diesem Grunde wurden bei den Transuranen sehr niedrige Werte für die maximal zulässige Konzentration in Luft festgelegt⁽⁵⁹⁾. Um diese strikten Forderungen an die Luftreinheit zu erfüllen, werden Transurane im allgemeinen in α -dichten Handschuhkästen („glove boxes“) verarbeitet, bei zusätzlicher starker Neutronen- oder γ -Strahlung wird sogar die Hantierung in α -dichten „heißen Zellen“ erforderlich.

Zur Durchführung der im Rahmen dieser Arbeit anfallenden Aufgaben standen drei Handschuhkästen (Fa. Draht und Schrader, Bruchhausen-Vilsen, Modell GFK-Karlsruhe Typ B 2) zur Verfügung, die nebeneinander angeordnet und durch je eine Einfachschleuse untereinander verbunden waren. Die konstruktiven Merkmale der einzelnen Box waren: Breite 950 mm, Höhe 1000 mm, Tiefe unten 1000 mm, Tiefe oben 650 mm.

Um zu verhindern, daß durch mögliche Undichtigkeiten Aktivität austritt, muß in der Box stets Unterdruck herrschen, wegen des Aufblähens der Handschuhe ist dieser Unterdruck auf minus 35 mm Wasserstule begrenzt. Ferner soll durch häufige Luftwechsel die Boxatmosphäre ständig gereinigt werden. Im vorliegenden Fall wurde die Luft jeder einzelnen Box beim Betriebsunterdruck von minus 10 bis minus 15 mm Wasserstule jeweils über zwei PVC-Absolutfilter (Fa. Schneider-Poelman, Leistung 50 m³/h) mit Hilfe eines Ringgebläses (Fa. Siemens, Berlin, Typ 2 CH 3) abgesaugt, wobei wiederum über zwei PVC-Absolutfilter Luft aus dem Arbeitsraum nachfloß.

Das Einschleusen von Gegenständen geschah teilweise durch mechanische Schleusen, teilweise durch Anwendung der Schweißsacktechnik^(60, 61). Beim Ausschleusen wurde nur die Schweißsacktechnik angewendet.

Jede einzelne der drei Boxen war für die Ausführung bestimmter Operationen ausgerüstet. Die Box für die Reinigungs und Wiederaufarbeitungsarbeiten besaß zum Schutz gegen die 60 keV- γ -Strahlung des Americium-241

eine zusätzliche Bleiabschirmung sowie zwei Blei-Neoprene-Handschuhe. In der für die Leitfähigkeitsmessungen benutzten Box wurde mit Hilfe einer Heizspirale, einer Kühlschlange und mehrerer Ventilatoren eine definierte Temperatur von $(25,00 \pm 0,02) ^\circ\text{C}$ eingehalten.

Sofern Meßgeräte in den Glove-Boxen verwendet wurden, sollten nach Möglichkeit nur die notwendigsten Arbeitsgeräte innerhalb der Box, die anderen dagegen außerhalb angeordnet werden. Diese Maßnahme verhindert die Kontamination wichtiger Anlagenteile und erleichtert Reparaturarbeiten sowie Abfallbeseitigung.

7.2 Die Leitfähigkeitsmeßzelle

Auf Grund des geringen zur Verfügung stehenden Volumens zur Leitfähigkeitsmessung mußte eine besonders klein dimensionierte Meßzelle verwendet werden.

Die Wahl fiel auf eine Pipettenmeßzelle des Typs EA 660 (Fa. Deutsche Metrohm, Bernhausen/Stuttgart) (Abb. 5). Diese Zelle besitzt ein ungefähres Maßvolumen von 1,5 ml bei einer Zellkonstanten von ca. 10 cm^{-1} .

Da die Leitfähigkeit stark temperaturabhängig ist, muß die Meßzelle thermostatisiert werden. Im vorliegenden Fall ist sie in einem thermostatisierbaren Mantel eingebaut. Die Thermostatisierung erfolgte mit Wasser über einen Ultrathermostaten (Fa. Colora, Berlin, Typ NB-DS) und einen Tauchkühler (Fa. Colora, Berlin, Typ TK 64). Die Messungen wurden bei $T = (25,00 \pm 0,02) ^\circ\text{C}$ durchgeführt.

Als Elektroden fanden platinierte Platinbleche Verwendung.

Die Zelle wurde vom Werk geeicht. Zur Ueberprüfung wurde die Zellkonstante mit 0,01 d KCl-Lösung^(62, 63) bestimmt. Mit dem in der Literatur⁽⁶³⁾ angegebenen Wert der spezifischen Leitfähigkeit für 0,01 d KCl ergab sich für die Zellkonstante

$$C = (11,15 \pm 0,05) \text{ cm}^{-1}$$

Pipettenmesszelle

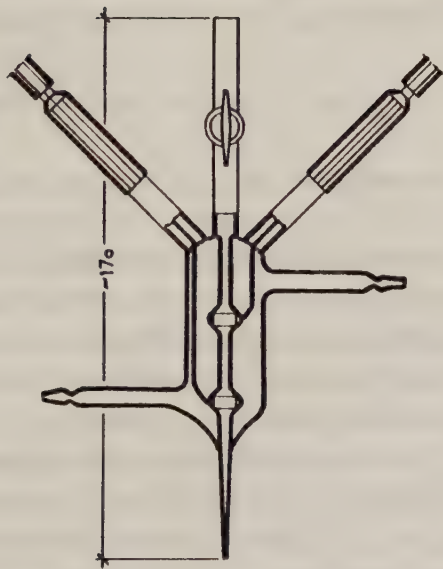


Abb. 5

Der angegebene Eichwert liegt bei $C = 11,28 \text{ cm}^{-1}$. Die Abweichung erklärt sich durch eine leichte Beschädigung der Platinierung der einen Elektrode.

Bei den Messungen wurde durch die sehr günstige Thermostatisierung der Zelle bereits kurze Zeit nach der Füllung eine Konstanz des gemessenen Leitfähigkeitswertes festgestellt.

Während längerer Pausen zwischen den Meßreihen wurde die Zelle stets mit einer Füllung destillierten Wassers aufbewahrt.

Nach Abschluß einer Meßreihe wurde die Zellkonstante jeweils neu überprüft. Die Werte lagen stets innerhalb der Fehlergrenzen.

7.3 Die Meßbrücke

Für die Messungen der Leitfähigkeiten wurde eine direktanzeigende Präzisions-Leitfähigkeitsmeßbrücke der Fa. Philips, Hamburg, Typ PW 9501/01 mit einer Meßfrequenz von 200 oder 2000 Hz verwendet. Die Meßfrequenz war von dem Zellenwiderstand abhängig. War dieser Wert hoch, mußte eine niedrige Frequenz gewählt werden und umgekehrt.

Die Genauigkeit der Elektronik bei dieser Brücke betrug $\pm 0,5 \%$ vom betreffenden Skalenendwert, der Meßfehler bei maximal zulässigen Netzspannungsänderungen war $\pm 0,5 \%$ vom Skalenendwert. Die Reproduzierbarkeit lag bei $\pm 0,5 \%$ vom Skalenendwert.

7.4 Die Wasserstoffionenbestimmung

Da es im Fall des Americiums nicht möglich ist, eine Leitfähigkeitsmeßlösung durch Zugabe einer definierten, durch Titration bestimmten Säurelösung auf eine vorher festgelegte Wasserstoffionenkonzentration einzustellen, mußte bei jedem einzelnen Meßwert die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration

gesondert durchgeführt werden. Dazu diente ein Präzisions-pH-Meter (Fa. Knick, Berlin, Typ 350, Genauigkeit ΔpH : 0,01) in Verbindung mit einer Glaselektrode (Fa. Ingold, Frankfurt/Main, Einstabmeßkette Typ 405-M 3). Vor jeder Meßreihe wurde die Glaselektrode mit Hilfe zweier Pufferlösungen der pH-Werte eins und zwei (Fa. Merck, Darmstadt, Glycocoll-Salzsäure- und Citrat-Salzsäure-Puffer) eingeeicht. Der Absolutfehler des pH-Wertes der Pufferlösungen betrug $\Delta \text{pH} = \pm 0,02$.

7.5 Apparatur zum Auflösen des Americiumdioxids

Die Reaktionsapparatur zum Auflösen des gelieferten $^{241}\text{Americium}$ -dioxids bestand aus einem heizbaren Magnetrührer (Fa. Jahnke und Kunkel, Staufen/Breisgau, Typ RCH), einem 100 ml-Kolben mit Normalschliff NS 29, einem Reduzierstück und einem Liebig-Kühler mit Normalschliff NS 14,5. Der 100 ml-Kolben war an einem Stativ derart über dem heizbaren Magnetrührer befestigt, daß ein Luftbad gebildet wurde. In dem 100 ml-Kolben befand sich während der gesamten Arbeitsoperationen ein kleines Rührstäbchen aus Teflon, später aus Glas. Der Kühlerauslaß führte zu zwei Waschflaschen, deren eine mit Wasser gefüllt war. Dadurch sollte verhindert werden, daß bei der Reaktion entstehende Gase in das Abluftsystem der Glove-Boxen gelangen.

Zur besseren Wärmeübertragung zwischen heizbarem Magnetrührer und Glaskolben wurde Aluminiumfolie verwendet, ein Thermometer sorgte für die ständige Temperaturkontrolle des Luftbades.

Um zulässige Arbeitsbedingungen bezüglich der 60 keV- γ -Strahlung des Americium-241 zu erreichen, war der Kolben stets mit einer zwei Millimeter starken Bleiabschirmung umgeben. Bei Umfülloperationen wurden Handschuhe mit Bleieinlage verwendet.

7.6 Apparatur für die Kationenaustauschreinigung

Zur Reinigung des Americium-241 mittels Kationenaustauscheluotion diente eine Austauschersäule mit einem Durchmesser von 22 mm und einer Höhe von 350 mm. Die Harzschicht der Säule war zum Schutz vor der 60 keV- γ -Strahlung mit einem Bleimantel aus 1 mm dickem Blei umgeben. Die Kontrolle der quantitativen Elution des Americium-241 erfolgte mit einer γ -Szintillationssonde der Fa. Siemens, Berlin, die sich in Höhe des Ausflusses der Austauschersäule befand. Die vom Photomultiplier abgegebenen Signale wurden in einem Siemens-Zählgerät (Fa. Siemens und Halske, Berlin, Typ GS-DMZ) verarbeitet, registriert und auf einen Drucker (Fa. Kienzle, Villingen, Typ D 11 E) sowie gleichzeitig auf einen Schreiber (Fa. Siemens und Halske, Berlin, Typ Kompensograph 288x288) gegeben. Um eine Beeinflussung der registrierten Impulsrate durch noch auf der Harzschicht befindliches Americium-241 zu verhindern, war in Höhe des unteren Randes der Harzschicht eine 2 mm dicke Bleiplatte befestigt. Die Szintillationssonde steckte zusätzlich in einer Bleiummantelung zwecks Erniedrigung des Nulleffektes. Die Elutionsfraktionen wurden in einem 300 ml-Erlenmeyerkolben aufgefangen, der ebenfalls mit einer Bleiummantelung zur Unterdrückung von Störstrahlung aus der Umgebung umhüllt war.

8 EXPERIMENTELLE EINZELHEITEN

8.1 Herstellung der Lösung

Als Ausgangsmaterial dienten 200 mg $^{241}\text{Americiumdioxid}$ aus Beständen der Isotopes Division des Oak Ridge National Laboratory. Laut Zertifikat des Herstellers - Tab. 6 - betrug die chemische Reinheit 97,13 %, wobei die Hauptverunreinigungen sich aus Calcium, Eisen, Nickel und Blei zusammensetzten.

Das gelieferte $^{241}\text{Americiumdioxid}$ wurde zunächst quantitativ aus dem Stahlbehälter in einen 100 ml-Kolben überführt und mit konzentrierter Salpetersäure mehrere Tage in der unter Kap. 7.5 beschriebenen Apparatur am Rückfluß gekocht. Um in der Glove-Box die Schliffe nicht fetten zu müssen, wurden zur Abdichtung Teflonmanschetten verwendet. Während des gesamten Lösungsvorganges wurde mit dem Magnetrührer gerührt.

Nachdem sich das Americiumdioxid quantitativ gelöst hatte, wurde die Rückflußapparatur in eine Destillationsapparatur umgebaut und die konzentrierte Salpetersäure vorsichtig unter Rühren bis fast zur Trockne abdestilliert. Es wurden nun 3 ml $1,6 \cdot 10^{-3}$ m Salpetersäure in den 100 ml-Kolben gegeben und wiederum mit dem Magnetrührer bei Raumtemperatur gerührt. Mit der in Kap. 7.4 erwähnten Kombination für die Wasserstoffionenbestimmung wurde der pH-Wert der vorliegenden $^{241}\text{Americiumlösung}$ bestimmt, wobei die Glaselektrode mit Hilfe zweier Pufferlösungen pH 2 und pH 3 eingeeicht worden war. Er betrug $\text{pH} = 1,07$. Da ein pH-Wert der Lösung von zwei erwünscht war, wurden mit einer 1000 μl -Pipette (Fa. Eppendorf - Gerätebau Netheler und Hinz, Hamburg, Typ Marburg, Genauigkeit: 10 μl) vorsichtig tropfenweise 9 ml Wasser zugegeben, so daß die Gesamtlösung schließlich ein Volumen von 12 ml einnahm. Um den noch vorhandenen Bodensatz ebenfalls in Lösung zu bringen, wurde wiederum längere Zeit am Rückfluß unter Rühren erhitzt.

Während des Vorganges entwich plötzlich die Flüssigkeit aus dem 100 ml-Kolben. Die Ursache für diese Erscheinung lag in der Porosität der Teflonmanschette des Kerns NS 29 des Reduzierstückes. Diese Teflonmanschette

Tabelle 6

SAMPLE ANALYSIS

<u>Order No.</u>	<u>Grams of Solids</u>	<u>Purity</u>	<u>Am Present</u>	<u>Detectable Pu Present</u>
BP-66-34A	11.98	97.13	10.27	< 100
BP-66-34B	28.45	97.13	24.40	< 100

<u>Element</u>	<u>Impurity</u>	<u>Element</u>	<u>Impurity</u>	<u>Element</u>	<u>Impurity</u>
Ar	50	Hf	< 50	Re	< 500
Al	< 10	Hg	< 100	Rh	< 50
As	< 100	Ho	< 50	Ru	< 50
Au	< 50	In	< 50	Sb	< 100
B	< 1	Ir	< 50	Sc	< 5
Ba	< 10	K	< 50	Si	< 200
Be	< 1	La	< 50	Sm	< 100
Bi	< 10	Li	< 500	Sn	< 10
Ca	10,000	Lu	< 5	Sr	< 100
Cb	< 100	Mg	< 10	Ta	< 100
Cd	< 10	Mn	< 10	Tb	< 100
Ce	300	Mo	< 10	Te	< 100
Co	100	Na	< 100	Th	< 100
Cr	< 10	Nd	< 100	Tl	< 10
Cu	< 1,000	Ni	3,000	Tl	< 100
Cu	50	Os		Tm	< 50
Dy	< 50	P	< 100	U	< 1,000
Er	< 50	Pb	7,000	V	< 10
Eu	< 50	Pd	< 50	W	< 100
Fe	1,000	Pr		Y	< 200
Ga	< 10	Pt	< 50	Yb	< 5
Gd	< 50	Pu	< 100	Zr	< 100
Ge	< 100	Rb	< 100	Zn	< 10

< - Below detection limit of laboratory.

hatte völlig ihre Elastizität verloren. Die Teflonmanschette am Kern des Liebigkühlers zeigte erste Anzeichen von Inelastizität. Selbst der Teflon-Rührstab innerhalb des 100 ml-Kolbens war an der Oberfläche leicht angegriffen. Daraufhin mußte für alle weiteren Arbeiten ein Rührstab aus Glas verwendet und sämtliche Schliffe gefettet werden.

Das Auftreten der Porosität der Teflongegenstände konnte einerseits hervorgerufen worden sein durch die aggressiven Dämpfe der konzentrierten Salpetersäure, zum anderen bestand die Möglichkeit, daß die α -Strahlung des Americium-241 den Kunststoff zersetzte. Um diese Frage zu klären, wurde folgender Versuch durchgeführt: In der gleichen Apparatur wie die in der Glove-Box verwendeten wurden 50 ml konzentrierte Salpetersäure zwei Wochen am Rückfluß erhitzt. Dabei wurde in Zeitabständen von vier Tagen beobachtet, ob durch die Einwirkung von heißer konzentrierter Salpetersäure die Teflonmanschetten an Elastizität verlieren. Auch nach zwei Wochen wurden keinerlei Anzeichen von Porosität festgestellt. Damit ergibt sich eindeutig, daß allein die α -Strahlung des Americium-241 für die Zerstörung der Teflongegenstände verantwortlich zu machen ist, ein analoger Vorgang wie bei der Zerstörung von Ionenaustauschern durch α -Strahlung.

Nach Verlust des Flüssigkeitsvolumens wurden 4 ml $1,6 \cdot 10^{-3}$ m Salpetersäure in den 100 ml-Kolben gegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Mit der Glaselektrode wurde wiederum der pH-Wert bestimmt, er betrug $\text{pH} = 1,71$. Um den gewünschten $\text{pH} = 2$ zu erreichen, wurden weitere 4,5 ml $1,6 \cdot 10^{-3}$ m Salpetersäure und anschließend 0,01 m Salpetersäure in den Kolben gegeben, bis das Gesamtvolumen der Lösung etwa 12 ml betrug. Diese Lösung wurde wiederum am Rückfluß gekocht, wobei an jedem Tag die Schliffe zweimal gefettet werden mußten. Als sich auch nach mehreren Tagen der Bodensatz nicht vollständig gelöst hatte, wurden von dieser Lösung mit einer 1000 μl -Eppendorf-Pipette 5 ml abpipettiert, in der Glove-Box zentrifugiert (Ecco-Alpha-1, max. 5000 Umdreh./min) und die klare Lösung in ein zweites Zentrifugenglas gegeben. Diese klare rosafarbene Lösung bildete die erste Ausgangslösung für die Leitfähigkeitsmessungen.

8.2 Praktische Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen

Vor Beginn einer Meßreihe mußte die Leitfähigkeitsmeßzelle gründlich gereinigt und getrocknet werden. Als Reinigungsflüssigkeit diente ein Gemisch aus Chloroform/Methanol im Verhältnis 1:3. Mit dieser Lösung wurde die Meßzelle mehrfach gespült, indem die Flüssigkeit mit Hilfe eines Fortuna-Pipettierhelfers in den Elektrodenraum gesaugt wurde. Die Spüllösung ihrerseits wurde ebenfalls mehrere Male erneuert, wobei zusätzlich zwischen den einzelnen Spülgängen das benutzte Gefäß jeweils noch einmal mit der Reinigungsflüssigkeit ausgespült wurde.

Anschließend wurde die Meßzelle etwa eine Stunde getrocknet; dabei wurde mit Hilfe des Fortuna-Pipettierhelfers mehrfach Luft durch den Elektrodenraum gesaugt.

Die Verdünnung der Meßlösung geschah mittels einer 5 ml-Kolbenbürette (Fa. Deutsche Metrohm, Bernhausen/Stuttgart), die vor Beginn der Meßreihe dreimal mit der zur Verdünnung verwendeten Lösung gespült worden war. Zum Zwecke der Zugabe wurde die Kolbenbürette stets vollständig gefüllt und ein Volumen von 1 bzw. 2 ml von der Nullmarke ab zugegeben.

Nach erfolgtem Zusatz der Verdünnungslösung wurde die Lösung kurz gerührt, die Leitfähigkeitsmeßzelle mit dieser neuen Lösung mehrere Male gespült und nochmals gerührt. Dann wurde der pH-Wert mit der Glaselektrode ermittelt, die Leitfähigkeitsmeßzelle wiederum mehrere Male mit der Lösung gespült und danach der Leitfähigkeitsmeßwert abgelesen. Durch die sehr günstige Thermostatisierung der Zelle konnte bereits wenige Minuten nach der Füllung eine Konstanz des gemessenen Wertes festgestellt werden.

Um eine Beeinflussung der Meßtemperatur zu vermeiden, wurde das Gefäß mit der Meßlösung stets am oberen Rand angefaßt.

Sämtliche Lösungen befanden sich bereits längere Zeit vor Meßbeginn in der temperierten Glove-Box; die Leitfähigkeitsmeßbrücke war ebenfalls längere Zeit vor Meßbeginn zwecks Stabilisierung eingeschaltet worden.

Während längerer Pausen in den Meßreihen wurde die Meßzelle mit einer Füllung destillierten Wassers aufbewahrt. Ferner wurde in bestimmten

Zeitabständen die Zellkonstante stets neu überprüft.

8.3 Leitfähigkeitsmessungen bei Verdünnung mit Wasser

Von der Ende des Kap. 8.1 erwähnten Ausgangslösung, die eine gemessene Wasserstoffionenkonzentration von $0,166 \text{ mol l}^{-1}$ (pH 0,78) besaß, wurden mit einer $1000 \mu\text{l}$ -Eppendorf-Pipette 2 ml als Vorlage abgenommen und jeweils mit 2 ml Wasser verdünnt. Diese Meßreihe wurde so weit fortgesetzt, bis die Endlösung eine gemessene Wasserstoffionenkonzentration von $3,31 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ (pH 2,48) hatte. Nach längerem Stehen dieser Endlösung zeigte sich jedoch, daß eine leichte Ausfällung einsetzte. Das bedeutet, daß bei diesem pH-Wert bereits eine partielle Hydrolyse des Americiums erfolgt.

8.4 Bestimmung der Americiumkonzentration

Die Bestimmung der in der Meßlösung vorliegenden Americium-241-Konzentrationen sollte mittels einer Vergleichsmessung selbst hergestellter Proben unter Verwendung zweier Am-241-Standards geschehen. Diese vom Bureau Central de Mesures Nucleaires in Geel, Belgien hergestellten Am-241-Standards bestanden aus nichtrostenden Stahlschälchen mit einem Durchmesser von 30 mm und einer Dicke von 3 mm, auf die eine Am-haltige Suspension mit einem Durchmesser von 20 mm aufgesprüht worden war. Alle weiteren Informationen sind aus dem abgebildeten Zertifikat ersichtlich.

Die für die Vergleichsmessung selbst hergestellten Proben wurden auf nichtrostenden Stahlschälchen gleichen Durchmessers und gleicher Dicke wie oben wie folgt hergestellt: Auf das Stahlschälchen, das vorher durch Scheuern mit Sand zwecks Beseitigung eines eventuellen Fettfilmes gründlich gereinigt worden ist, wird in die Mitte mit Hilfe einer Eppendorf-Pipette ein wenig Was-

ser gegeben und eine Kreisfläche bestimmten Durchmessers gebildet. In diese Kreisfläche wird dann ebenfalls mit einer Eppendorf-Pipette ein definiertes Volumen der Aktivlösung zugetropft. Anschließend bleibt das Schälchen stehen, bis die Flüssigkeit verdunstet ist.

8.5 Aktivitätsbestimmung mit dem Geiger-Müller-Zählrohr

Die ersten Versuche der Aktivitätsbestimmung des Americium-241 durch Vergleichsmessung wurden mit einem Geiger-Müller-Zählrohr Typ 15 a (Fa. Frieske und Höpfner, Erlangen-Bruck) in einer Bleikammer durchgeführt. Obwohl die α -Strahlung durch ein Aluminiumblech abgefangen werden konnte, zeigte sich bereits nach kurzer Zeit, daß das Geiger-Müller-Zählrohr wegen seiner relativ hohen Totzeit durch die hohe Aktivität der beiden gelieferten Am-241-Standards völlig „zugestopft“ wurde. Eine Aktivitätsbestimmung auf diese Weise konnte demzufolge nicht durchgeführt werden.

Als weitere Alternative wurde versucht, mit Hilfe von Bleiabsorbern eine Absorptionskurve der 60 keV- γ -Strahlung aufzunehmen. Bei der niedrigen Energie dieser Strahlung mißlang das Vorhaben jedoch. Auch die Aufnahme einer γ -Absorptionskurve mit Hilfe von Aluminiumabsorbern führte zu keinem positiven Ergebnis.

8.6 Aktivitätsbestimmung mit dem γ -Szintillationszähler

Nach dem oben erwähnten Mißerfolg blieb als letzte Möglichkeit der Aktivitätsbestimmung die Vergleichsmessung mit Hilfe eines γ -Szintillationszählers. Auf Grund der hohen Aktivität der gelieferten Am-241-Standards mußte dabei allerdings eine schlechte Geometrie in Kauf genommen werden, die durch einen großen Abstand zwischen Sonde und Präparat gegeben wurde.

Für die gesamten Am-241-Konzentrationsbestimmungen der vorliegenden Arbeit diente als Detektor eine γ -Szintillationssonde Typ 50 U-8 S 8 der Fa. Frieske und Höpfner, Erlangen-Bruck. Die vom Photomultiplier abgegebenen Signale wurden in einem NIM-Zählgerät gezählt, das aus einem Hochspannungseinschub BF 2301, der Spannungen zwischen 400 und 4200 V liefert, einem Verstärker-Analysator BF 2303 T 2 und einem Zähler-Timer-Einschub BF 2306 P der Fa. Laboratorium Prof. Dr. R. Berthold, Wildbad, bestand. Die vom Zählgerät gemessenen Impulsraten wurden zugleich auf einen Ergebnisdrucker LB 7052 (Fa. Diehl, Nürnberg, Modell Productronic) gegeben.

8.7 Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen

Bei der theoretischen Auswertung der erhaltenen Leitfähigkeitsmeßdaten stellte sich heraus, daß die Ergebnisse physikalisch völlig sinnlos waren. Der Grund dafür wurde zunächst in der chemischen Reinheit des gelieferten, zu diesem Zeitpunkt einzig erhältlichen Americiumdioxids mit 97,13 % vermutet. Die Verunreinigungen Calcium, Eisen, Nickel und Blei waren darin in Größenordnungen enthalten, die für Leitfähigkeitsmessungen nicht mehr tragbar sind. Ferner konnte bei diesen ersten Messungen festgestellt werden, daß die Herstellungsmethode der Ausgangslösung, die in der Auflösung des Americiumdioxids in konzentrierter Salpetersäure, Trocknung der Salpetersäure und anschließender Aufnahme mit verdünnter Salpetersäure bestand, nicht geeignet ist. Es geht nämlich bei dieser Methode von dem vorhandenen Rückstand zu wenig Americium wieder in Lösung, was zur Folge hat, daß der gemessene Konzentrationsbereich ungünstig liegt. Während des Verdünnens mit Wasser bei der Messung muß streng darauf geachtet werden, daß der pH-Wert der Americiumlösung nicht unter pH 2 sinkt, da ansonsten die schon erwähnte, durch Hydrolyse bedingte, Ausfällung eintreten kann.

8.8 Reinigung des Americiums durch Kationenaustausch

Daher bestand nun die Aufgabe, einen geeigneten Reinigungsprozeß für die Verunreinigungen Calcium, Eisen, Nickel und Blei zu entwickeln. Nach intensivem Literaturstudium bot sich als die eleganteste Methode die Kationenaustauschreinigung⁽⁶⁴⁻⁶⁶⁾ an. Dabei wird Americium aus 0,1 bis 0,2 m Salpetersäure auf eine Kationenaustauscherstüle gegeben, die beladene Stüle mit 0,1 m und 2 m Salpetersäure gewaschen, und anschließend das Americium mit 6 m Salpetersäure eluiert. Americium besitzt bekanntlich die Eigenschaft, mit 6 m Salpetersäure Anionenkomplexe zu bilden, während die vorhandenen Verunreinigungen bereits schon mit 2 m Salpetersäure eluiert werden können; Americium bleibt dabei noch auf der Austauscherstüle.

Um vor der direkten Reinigungsoperation zunächst einmal das Verhalten der vier erwähnten Elemente auf der Kationenaustauscherstüle zu prüfen, wurde außerhalb der Glove-Box folgender Vorversuch durchgeführt: 20 g Kationenaustauscherharz (Fa. Serva Feinbiochemica, Heidelberg, Dowex Type 50 W x 8, 20-50 mesh, Reinheitsgrad p. a.) werden längere Zeit mit konzentrierter Salpetersäure behandelt, in eine Austauscherstüle (Durchmesser 22 mm, Höhe 320 mm) gegeben und mit 0,1 m Salpetersäure gespült. Dann werden die Nitrate des Calciums, Eisens, Nickels und Bleis in 20 ml 0,1 m Salpetersäure gelöst und auf die Stüle gegeben.

Die beladene Stüle wird nun mit 4 Portionen à 20 ml 0,1 m Salpetersäure gewaschen. Das Gesamtvolumen der 0,1 m Salpetersäure wird dann auf einem Sandbad vorsichtig eingeeengt und qualitativ auf die entsprechenden Elemente hin geprüft. Als Nachweisreaktionen dienten: Eisen als Eisenthiocyanat und als Berliner Blau, Blei als Bleichromat und mit Kaliumjodid, Nickel mit Diacetyldioxim (Dimethylglyoxim), Calcium mit Oxalsäure und spektroskopisch. Alle diese Nachweise verliefen in der untersuchten 0,1 m Salpetersäure negativ.

Anschließend wurde die beladene Stüle mit 2 m Salpetersäure in Fraktionen von 20 ml gewaschen. Jeweils 2 Elutionsfraktionen wurden auf dem Sandbad vorsichtig eingeeengt und auf die einzelnen Elemente hin qualitativ geprüft. Ueber die Ergebnisse gibt Tab. 7 Auskunft.

Tabelle 7

Eluati- ons- fraktionen	Nachweis von			
	Ca ²⁺	Fe ³⁺	Pb ²⁺	Ni ²⁺
1, 2	+	+	+	+
3, 4	+	+	+	+
5	+	+	+	+
6, 7	+	+	-	+
8, 9	+	+	-	+
10, 11	+	+	-	-
12, 13	-	+	-	-
14, 15	-	+	-	-
16, 17, 18	-	+	-	-
19, 20	-	-	-	-

Damit war bewiesen, daß sich die Verunreinigungen mit 2 m Salpetersäure ohne Schwierigkeiten von der Kationenaustauschersäule quantitativ entfernen lassen, während das Americium laut Literaturangaben⁽⁶⁷⁾ noch auf dem Austauscherharz haften bleiben sollte.

Nach erfolgreichem Verlauf dieses Vorversuches wurde nun der analoge Versuch in der Glove-Box mit der in Kap. 7.6 beschriebenen Apparatur durchgeführt. Um die Strahlenbelastung durch die 60 keV γ -Strahlung nicht zu hoch werden zu lassen, wurde die Reinigung in zwei Etappen mit je 80 mg Americium durchgeführt. Die Americium enthaltende Lösung wurde mit der Glaselektrode auf einen pH-Wert von eins gebracht und langsam auf die mit 0,1 m Salpetersäure voräquiliбриerten Austauschersäule gegeben. Die beladene Säule wurde zunächst mit 100 ml 0,1 m Salpetersäure und dann mit 240 ml 2 m Salpetersäure gewaschen. Anschließend wurde mit 6 m Salpetersäure in kleinen Portionen so lange eluiert, bis der γ -Szintillationszähler die gleiche

Impulsrate wie vor Beginn der Reinigung zeigte.

Die erhaltenen Americium-Reinstfraktionen wurden nun in einem 100 ml-Kolben über dem in Kap. 7.5 erwähnten heizbaren Magnetrührer vorsichtig eingeengt. Dabei wurde die Temperatur der Heizplatte nicht über 200 °C gesteigert. Nach Erreichen eines Volumens unter 25 ml wurde die Lösung mit einer 1000 µl Eppendorf-Pipette zunächst in einen 25 ml-Rundkolben und schließlich in einen 10 ml-Spitzkolben überführt. Es wurde dieses Mal wegen der in Kap. 8.7 genannten Gründe nicht vollständig zur Trockne eingedampft, sondern vorsichtig bis zu einem Punkt, an dem sich ein gelartiger Rückstand bildete. Dieser Rückstand wurde längere Zeit an der Luft stehen gelassen, um nach Möglichkeit den Rest der Salpetersäure verdunsten zu lassen.

Zu dem gelartigen Rückstand wurden nun 3 bis 4 ml 0,01 m Salpetersäure gegeben. Anschließend wurde unter ständigem Rühren zwecks Vermeidung partieller Hydrolyse vorsichtig Wasser zugetropft, bis ein pH-Wert von etwa 0,7 erreicht war. Diese Lösung mit dem gereinigten Americium bildete die zweite Ausgangslösung für Leitfähigkeitsmessungen.

8.8.1 Leitfähigkeitsmessungen mit dem gereinigten Americium

Von der hergestellten Ausgangslösung mit einer gemessenen Wasserstoffionenkonzentration von $0,248 \text{ mol l}^{-1}$ (pH 0,605) wurden mit einer 1000 µl-Eppendorf-Pipette 2 ml als Vorlage abgenommen und - im Gegensatz zu Kap. 5.3 - sukzessiv mit jeweils 2 ml $1,07 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ Salpetersäure verdünnt. Die Meßreihe wurde in einem Americiumkonzentrationsbereich von $0,131 \text{ val l}^{-1}$ bis $3 \cdot 10^{-3} \text{ val l}^{-1}$ aufgenommen, die gemessene Wasserstoffionenkonzentration bewegte sich von $0,248 \text{ mol l}^{-1}$ bis $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$. Die praktische Durchführung der Messungen geschah analog zu der in Kap. 8.2 beschriebenen. Die Bestimmung der Americiumkonzentrationen erfolgte nach der in Kap. 8.4 und 8.6 erwähnten Methode.

8.8.2 Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen nach der Kationenaustauschreinigung

Bei der theoretischen Auswertung der erhaltenen Meßdaten zeigte sich wiederum, daß die Ergebnisse vom physikalischen Standpunkt her keinen Sinn ergaben. Da laut Zertifikat eine weitere Verunreinigung nicht in Betracht kam, mußte der Fehler in anderer Richtung zu suchen sein. Als mögliche Fehlerquellen kamen in Betracht:

1. Eine mangelnde Isotopenreinheit des gelieferten Americium-241
2. Der von der Leitfähigkeitsmeßbrücke angezeigte Meßwert
3. Die Konzentrationsbestimmung des Americiums
4. Die Bestimmung der Wasserstoffionen mit Hilfe der Glaselektrode

Diese genannten Fehlermöglichkeiten mußten nun sukzessiv untersucht und ausgeschaltet werden.

Um die Isotopenreinheit des gelieferten Americium-241 zu überprüfen, wurden zwei Americiumproben mit der Aktivität von je $0,1 \mu\text{Ci}$ hergestellt. Diese Proben wurden α -spektrometrisch untersucht. Neben Americium-241 ließen sich keine weiteren Isotope feststellen. Eine weitere Prüfung erfolgte mit Hilfe eines Ge(Li) -Detektors und eines Vielkanal-Spektrometers (Fa. Canberra, Frankfurt, Ge(Li) -Detektor mit Sonde S/N, Typ 7229, Multichannel Analyser, Modell 8100). Es wurden zum einen ein gelieferter Standard, der laut Zertifikat isotopenrein sein sollte, und zum anderen ein selbst hergestelltes Präparat vermessen. Die entstandenen Spektren beider Messungen waren völlig kongruent. Somit zeigten sich auch hier keinerlei Hinweise auf vermutete Isotopenverunreinigungen, z.B. Americium-243.

Bezüglich eines Fehlers der von der verwendeten Leitfähigkeitsmeßbrücke angezeigten Meßwertes wurde folgender Versuch durchgeführt: Die Leitfähigkeit zweier verschiedener Lösungen - Cer(III)-nitrat und Thorium(IV)-nitrat, jeweils in Salpetersäure gelöst - wurde einmal mit einer Leitfähigkeitsmeßanordnung außerhalb der Glove-Box bestimmt. Zum anderen wurde dieselbe Lösung mit der in Kap. 8.3 erwähnten Leitfähigkeitsmeßanordnung innerhalb der Glove-Box vermessen. Die Leitfähigkeitsmeßanordnung außerhalb der

Glove-Box bestand aus einer Meßzelle gleichen Bautyps wie diejenige in Kap. 8.2 und einer Wayne-Kerr-Meßbrücke (Fa. Brindl, Lörrach, Typ B 331 Mk II) mit einer Meßfrequenz von 1592 Hz und einer Genauigkeit von $\pm 0,01\%$. Die Meßtemperatur betrug in beiden Fällen $(25,00 \pm 0,02)^\circ\text{C}$. Die Ergebnisse sind in Tab. 8 gegenübergestellt.

Tabelle 8

Lösungen	Cernitrat		Thoriumnitrat	
	Salpetersäure			
Konzentrationen (val l ⁻¹)	$c_{\text{Ce}^{3+}} = 0,22$ $c_{\text{H}^+} = 0,01$		$c_{\text{Th}^{4+}} = 0,0656$ $c_{\text{H}^+} = 0,12$	
Meßbrücke	Wayne-Kerr	Philips	Wayne-Kerr	Philips
Temperatur des Ultrathermostaten ($^\circ\text{C}$)	25,00	25,00	25,00	25,01
Temperatur in der Glove-Box ($^\circ\text{C}$)	---	25,00	---	25,00
Meßfrequenz (s ⁻¹)	1592	2000	1592	2000
Meßzelle	EA 660	EA 660	EA 660	EA 66
Zellkonstante (cm ⁻¹)	11,64	11,20	11,64	11,20
Leitwert (mS)	1,8412	---	4,7414	---
Leitfähigkeit (mS cm ⁻¹)	21,43	21,35	55,24	55,00

Um die Konzentrationsbestimmung des Americiums als mögliche Fehlerquelle auszuschließen, wurde der Versuch unternommen, die bekannte Konzentration des einen gelieferten Am-241-Standards mit Hilfe der gemessenen Impulsrate des anderen zu bestätigen. Die Geometrie der Meßanordnung war

dabei dieselbe wie bei den ursprünglichen Konzentrationsbestimmungen. Es ergab sich ein Wert von 0,4412 mg Americium-241 für den gesuchten Standard gegenüber 0,4408 mg Americium-241 nach Berechnung mittels des vom Hersteller angegebenen Wertes für die Zerfallsrate. Um ferner auszuschalten, daß ein eventueller Fehler bezüglich des angenommenen Geometriefaktors vorliegt, wurde versucht, den vom Hersteller angegebenen Wert der Zerfallsrate des einen Standards durch Vergleichsmessung mit dem anderen zu bestätigen. Zu diesem Zweck wurde in einem Methan-Durchflußzähler (Fa. Frieske und Höpfner, Erlangen-Bruck, Typ FH 51) die α -Zählrate einer 0,1 μ Ci-Probe Americium-241 bestimmt, ferner die Impulsrate derselben Probe unter einem γ -Szintillationszähler. Diese Zählrate wurde mit der Zählrate einer bereits gemessenen Probe und derjenigen des Standards in Beziehung gesetzt und die Zerfallsrate ausgerechnet. Ueber die einzelnen Schritte der Rechnung gibt Tab. 9 Auskunft. Es ergab sich für die gesuchte Zerfallsrate ein Wert von $(5,35 \pm 0,15) \cdot 10^7$ ips bei 4π -Geometrie gegenüber einem vom Hersteller angegebenen Wert von $5,59 \cdot 10^7$ ips. Da es sich bei dieser Ueberprüfung um keine Präzisionsmessung handeln sollte, sondern es lediglich auf die Größenordnung mit einer Fehlerbreite von einigen Prozent ankam, kann man sagen, daß der gefundene Wert im Rahmen der geforderten Genauigkeit lag.

Besondere Aufmerksamkeit wurde der möglichen Fehlerquelle bei der Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration geschenkt, da dieser Fehler sich bei der theoretischen Auswertung der Leitfähigkeitsmeßdaten in äußerst starkem Maße bemerkbar macht. Hierbei kamen verschiedene Möglichkeiten in Betracht.

Als erstes wurde die Möglichkeit einer Aenderung der Wasserstoffionenkonzentration bei Fremdelektrolytzusatz untersucht. In einer 0,01 m Salpetersäurelösung wurde mit einer Glaselektrode (Fa. Schott und Gen., Mainz, Typ N 61) die Wasserstoffionenkonzentration gemessen. Der angezeigte pH-Wert betrug 2,02. Nun wurde sukzessiv Natriumnitrat zu der vorgelegten Salpetersäure gegeben. Der pH-Wert änderte sich anfangs geringfügig auf den Wert 2,01, bei der Zugabe der Hauptmenge Natriumnitrat trat jedoch keine Aenderung mehr auf. Zusätzlich wurde mit Hilfe von pH-Papier (Fa. Merck, Darmstadt, pH-Papier Acilit pH 0-6, Δ pH 0,5) die Wasserstoffionenkonzentration be-

Tabelle 9

Bestimmung der Zerfallsrate von SP 1674			
$R_{N_a}^{0,1 \mu\text{Cl}} = (83\,100 \pm 600) \text{ ipm},$	$R_{N_\gamma}^{\text{Pr } 1} = (35\,000 \pm 80) \text{ ipm}$		
$R_{N_\gamma}^{0,1 \mu\text{Cl}} = (537 \pm 14) \text{ ipm}$	$R_{N_\gamma}^{\text{SP } 1674} = (276\,000 \pm 250) \text{ ipm}$		
$R_{N_\gamma}^{\text{Pr } 1} = (1\,312\,300 \pm 2\,300) \text{ ipm}$			
$R_{N_\gamma}^{0,1 \mu\text{Cl}} : R_{N_a}^{0,1 \mu\text{Cl}} = R_{N_\gamma}^{\text{Pr } 1} : R_{N_a}^{\text{Pr } 1}$			
$R_{N_a}^{\text{Pr } 1} = (2,03 \pm 0,05) 10^8 \text{ ipm}$			
$R_{N_\gamma}^{\text{Pr } 1} : R_{N_a}^{\text{Pr } 1} = R_{N_\gamma}^{\text{SP } 1674} : R_{N_a}^{\text{SP } 1674}$			
$R_{N_a}^{\text{SP } 1674} = (1,60 \pm 0,05) 10^9 \text{ ipm}$			
SP 1674 : $(2,67 \pm 0,08) 10^7 \text{ ips}$	$(\Delta_{\text{rel}} \approx 3\%)$	[2 π - Geometrie]	
SP 1674 : $(5,35 \pm 0,15) 10^7 \text{ ips}$	$(\Delta_{\text{rel}} \approx 3\%)$	[4 π - Geometrie]	

stimmt. Das pH-Papier zeigte einen Wert von zwei an. Daraufhin wurde die Wasserstoffionenkonzentration der bereits mit der Glaselektrode gemessenen Americiumlösungen mit zwei Sorten pH-Papier (Fa. Merck, Darmstadt, Indikatorstäbchen Acilit pH 0-6 und pH-Papier Acilit pH 0,5-5,0 in Rollenform) überprüft. Die Ergebnisse sind in Tab. 10 verzeichnet.

Tabelle 10

	pH- Wertvergleich	
	Lösung I	Lösung II
Glaselektrode	1,52	1,90
Acilit 0-6	1,5 (oder dicht darunter)	1,5-2,0 (zu 2 tendierend)
Acilit 0,5-5,0	1,5	1,5-2,0

Theoretische Überlegungen führten als eine weitere Fehlermöglichkeit zu der Frage, inwieweit sich auf Grund der hohen spezifischen Aktivität des Americium-241 mit 3,46 mCi/mg durch Radiolyse während der Messung entstandene Wasserstoffionen auf die Wasserstoffionenkonzentration auswirken. Zur Lösung dieses Problems sollten zwei Leitfähigkeitsmeßreihen aufgestellt werden, bei denen von derselben Lösung ausgegangen werden konnte. Durch Zusatz von α -Aktivität sollte eine dieser beiden Lösungen jedoch den vorliegenden Gegebenheiten in der Americium-241-Lösung angeglichen werden.

Die Wahl fiel auf eine Thorium(IV)-nitratlösung, zu der für den aktiven Fall Polonium-210 zugesetzt werden sollte. Massenmäßig fiel die zugesetzte Polonium-210-Menge dabei nicht ins Gewicht.

8.9 Herstellung der Thoriumnitratlösung

Als Ausgangssubstanz diente $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ p.a. der Fa. Merck, Darmstadt. Durch direkte Einwaage wurde eine $6,56 \cdot 10^{-2}$ n Lösung mit einer Wasserstoffionenkonzentration von $0,138 \text{ mol l}^{-1}$ hergestellt. Diese Lösung wurde anschließend mit einer frisch bereiteten EDTA-Lösung unter Verwendung von Xylenolorange als Indikator titriert. Die Konzentration der EDTA-Lösung war $0,01 \text{ mol l}^{-1} \pm 0,05 \%$. Es ergab sich eine Konzentration von $6,64 \cdot 10^{-2} \text{ val l}^{-1}$ an Thorium.

8.9.1 Herstellung der Thoriumnitratlösung mit Polonium-210

Das gelieferte Polonium-210 - 40 mCi in 3 m Salpetersäure - wurde mit Wasser quantitativ in ein 25 ml-Becherglas gespült und über einem heizbaren Magnetrührer dergestalt erhitzt, daß die Temperatur des Luftbades zwischen der Heizfläche des Rührers und dem Boden des Becherglases maximal 80°C betrug. Gleichzeitig wurde die Lösung mit einem Magnetrührstäbchen aus Glas gerührt. Nachdem bis zur Trockne eingedampft worden war, wurden 3 ml $0,138 \text{ m}$ Salpetersäure zugegeben, um zu prüfen, ob sich das Poloniumnitrat bei dieser Säurestärke quantitativ löst. Diese Prüfung verlief positiv. Anschließend wurde unter den gleichen Bedingungen wieder eingedampft und der erhaltene Rückstand schließlich in 4,5 ml der hergestellten $6,60 \cdot 10^{-2}$ n Thoriumnitratlösung gelöst. Diese Lösung - sie entsprach in Bezug auf die Aktivität der Americium-241-Lösung - wurde zur Leitfähigkeitsmessung verwendet.

8.9.2 Leitfähigkeitsmessungen mit Thoriumnitrat

Von der inaktiven wie der aktiven Polonium-210 enthaltenden Ausgangslösung mit einer Wasserstoffionenkonzentration von $0,138 \text{ mol l}^{-1}$ (pH 0,86) wurden mit einer 1000 μl -Eppendorf-Pipette jeweils 4 ml entnommen und sukzessiv mit jeweils 2 ml $1,07 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ Salpetersäure verdünnt. Der Konzentrationsbereich der beiden Meßreihen erstreckte sich von $6,60 \cdot 10^{-2} \text{ val l}^{-1}$ bis $1,33 \cdot 10^{-2} \text{ val l}^{-1}$. Die praktische Durchführung der Messungen entsprach der in Kap. 8.2 beschriebenen. Die Ergebnisse der einzelnen κ -Messungen sind in Tab. 11 verzeichnet.

Tabelle 11

Nr.	$\frac{T_{\text{Thermost.}}}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{T_{\text{Box}}}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{c_{\text{Thorium}}}{\text{val l}^{-1}}$	$\frac{c_{\text{H}^+}}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{\kappa_{\text{inak}} 10^3}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$	$\frac{\kappa_{\text{ak}} 10^3}{\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}}$
1	25,01	24,99	0,0660	0,1380	55	55
2	25,00	25,00	0,0440	0,0956	39,7	39,7
3	25,00	25,00	0,0330	0,0743	31,4	31,4
4	25,00	25,00	0,0264	0,0616	26,0	26,3
5	25,00	25,00	0,0220	0,0531	22,4	22,4
6	25,00	25,00	0,0189	0,0471	20,0	20,0
7	25,00	24,99	0,0147	0,0390	16,75	16,75
8	25,00	25,00	0,0133	0,0362	15,50	15,50

Wie man sieht, sind die erhaltenen Werte für die inaktive und für die aktive Lösung identisch. Daraus folgt, daß die α -Aktivität keinerlei Einfluß auf die Wasserstoffionenkonzentration besitzt, folglich die Radiolyse des Wassers

keine Verfälschung des Leitfähigkeitsmeßwertes oder des Wertes der Wasserstoffionenkonzentration bewirken kann.

8. 10 Korrektur der Glaselektrode

Bei der Herstellung der 0,138 m Salpetersäure für die Leitfähigkeitsmessungen mit Thoriumnitrat hatte es sich gezeigt, daß die Werte der Wasserstoffionenkonzentration, die einmal mittels einer Glaselektrode, zum anderen durch Titration mit 0,1 m Natronlauge ermittelt worden waren, eine relativ starke Abweichung voneinander aufwiesen. Da die Wasserstoffionenkonzentration aber für die theoretische Auswertung der Leitfähigkeitsmeßdaten von eminenter Bedeutung ist, wurde der Versuch unternommen, eine Korrektur der verwendeten Glaselektrode durchzuführen. Zu diesem Zweck wurde eine Konzentrationsreihe aus Salpetersäure hergestellt, diese Reihe einerseits mit 0,01 m Natronlauge titriert, zum anderen dieselben Lösungen mit der in Kap. 7.4 erwähnten Glaselektrode gemessen. Zusätzlich wurden die Wasserstoffionenkonzentrationen theoretisch berechnet. Die Ergebnisse dieser Korrektur zeigt Tab. 12.

Tabelle 12

Tabelle 12

$\frac{c_{H^+theor.}}{mol\ l^{-1}}$	$pH_{theor.}$	$\frac{c_{H^+titriert}}{mol\ l^{-1}}$	$pH_{titriert}$	$\frac{c_{H^+Glasel.}}{mol\ l^{-1}}$	$pH_{Glasel.}$
0,2564	0,59	-----	---	0,2239	0,65
0,1336	0,87 ₄	0,1335	0,87 ₄	0,1216	0,91 ₅
0,0926	1,03 ₃	0,0924	1,03 ₄	0,0832	1,08
0,0722	1,14	-----	---	0,0646	1,19
0,0599	1,22	0,0606	1,21 ₇	0,0537	1,27
0,0517	1,28 ₆	-----	---	0,0479	1,32
0,0458	1,33 ₈	0,0462	1,33 ₅	0,0436	1,36
0,0414	1,38	0,042	1,37 ₇	0,0412	1,38 ₅
0,0380	1,42	-----	---	0,036	1,43
0,0353	1,45	0,0358	1,44 ₇	0,0347	1,46
0,0230	1,63 ₇	-----	---	0,0240	1,62
0,0189	1,72	0,0191	1,72	0,0172	1,76 ₅
0,0169	1,77	-----	---	0,0148	1,83
0,0157	1,80 ₅	0,0158	1,80	0,0135	1,87

Die erhaltenen Americium-241-Leitfähigkeitsmeßdaten wurden nun auf diese Fehler hin korrigiert. Die theoretische Auswertung ergab trotzdem physikalisch nicht sinnvolle Werte.

8.11 Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration über Ionenaustausch

Da der durch die Glaselektrode ermittelte Wert der Wasserstoffionenkonzentration mit einem relativ großen Fehler behaftet ist, führten theoretische

Ueberlegungen zu dem Gedanken, die Wasserstoffionenkonzentration einer Lösung über die Gesamtanionenkonzentration zu bestimmen. Im vorliegenden Fall ließe sich die Wasserstoffionenkonzentration bei Kenntnis der Nitrationenkonzentration und der Americium-241-Konzentration berechnen. Da für das Nitrat eine titrimetrische Bestimmung in der Literatur nicht gefunden worden war, sollte der Versuch unternommen werden, über einen Anionenaustausch das Nitrat quantitativ gegen Bromid auszutauschen und das Letztere mit Silbernitrat und Eosin als Indikator zu titrieren. Zu diesem Zweck wurde Anionenaustauscherharz (Fa. Serva Feinbiochemica, Heidelberg, Dowex Type 1 x 8, 100-200 mesh, Reinheitsgrad p.a.) zunächst mit 2 m Kaliumbromidlösung in die Bromidform gebracht und anschließend mit Wasser so lange gespült, bis der Ablauf bromidfrei war.

Nun wurde eine definierte Nitratmenge auf die Austauscherstüle gegeben und so lange eluiert, bis mit Silbernitratlösung qualitativ kein Bromid mehr nachzuweisen war. Diese Lösung wurde mit 0,01 m Silbernitratlösung und Eosin als Indikator titriert. Dabei zeigte sich jedoch, daß das tatsächlich verbrauchte Volumen an 0,01 m Silbernitratlösung stark von dem theoretisch zu erwartenden Verbrauch differierte. Es schien hierbei der Fall vorzuliegen, daß der Austausch nicht reversibel vor sich geht. Das wiederum hatte zur Folge, daß diese Bestimmungsmethode für das vorliegende Problem nicht anwendbar war.

8. 12 Ueberprüfung der vorliegenden Meßanordnung mit Cer(III)-nitrat

Nachdem trotz der Korrektur der Wasserstoffionenkonzentrationen mit den erhaltenen Americium-241-Leitfähigkeitsmeßdaten bei der theoretischen Auswertung keine physikalisch sinnvollen Ergebnisse erhalten worden waren, trat die Frage in den Vordergrund, ob die verwendete Leitfähigkeitsmeßanordnung für Mischungssysteme überhaupt funktionsfähig ist. Eine Lösung dieses Problems sollten Leitfähigkeitsmessungen von Cer(III)-nitrat in verdünnter Salpetersäure bringen.

Eine Cer(III)-nitratlösung mit einer Konzentration von $0,131 \text{ mol l}^{-1}$ und einer Wasserstoffionenkonzentration von $0,256 \text{ mol l}^{-1}$ (pH 0,59) wurde analog Kap. 8.2 und Kap. 8.8.1 vermessen. Die Lösung war durch direkte Einwaage von $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ krist. reinst der Fa. Merck, Darmstadt, hergestellt worden.

8.12.1 Auswertung der erhaltenen Cer(III)-nitrat-Leitfähigkeitsmessungen

Die Ergebnisse dieser Messungen zeigt Tab. 13. Mit Hilfe der Gleichung

$$\frac{\kappa_{\text{ges}}}{c_{\text{ges}}} \cong \Lambda_{\text{ges}} = \Lambda_{\text{Ce}(\text{NO}_3)_3} \gamma_{\text{Ce}} + \Lambda_{\text{HNO}_3} \gamma_{\text{H}} \quad (128)$$

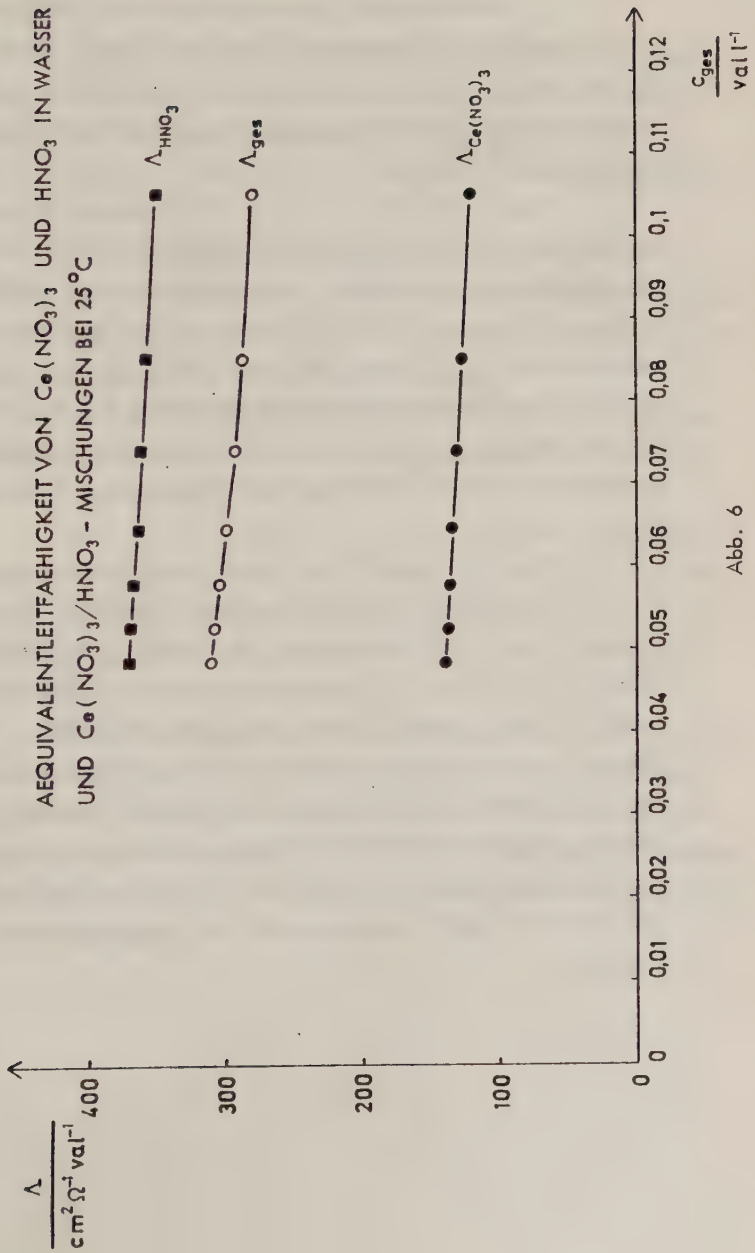
wobei $\Lambda_{\text{Ce}(\text{NO}_3)_3}$ sowie Λ_{HNO_3} die Äquivalentleitfähigkeiten von Cer(III)-nitrat und Salpetersäure in diesem speziellen Mischungssystem und γ_{Ce} sowie γ_{H} die Quotienten aus den Äquivalentkonzentrationen bedeuten, läßt sich $\Lambda_{\text{Ce}(\text{NO}_3)_3}$ berechnen. Dabei wird Λ_{HNO_3} so betrachtet, als läge in der Lösung nur Salpetersäure als einziger Elektrolyt in der gleichen Gesamtäquivalentkonzentration vor.

Trägt man nach Korrektur der Werte für die Wasserstoffionenkonzentrationen die Gesamtäquivalentleitfähigkeit Λ_{ges} als Funktion der analytischen Gesamtäquivalentkonzentration c_{ges} auf, so ergibt sich Abb. 6. Die Lage der darin enthaltenen Kurven steht in Übereinstimmung mit bereits in der Literatur (24) vorhandenen analogen Messungen.

Somit war bewiesen, daß die verwendete Leitfähigkeitsmeßanordnung an sich zu völlig korrekten, vom physikalischen Standpunkt sinnvollen Ergebnissen führt.

Tabelle 13

Nr.	T_{Thermost} °C	T_{Box} °C	$C_{\text{Ce}^{+++}}$ val l ⁻¹	pH _{gem}	pH _{kor}	$C_{\text{H}^{+}(\text{kor})}$ mol l ⁻¹	C_{ges} val l ⁻¹	$\gamma_{\text{Ce}^{+++}}$	$\kappa \cdot 10^3$ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	Λ_{ges} $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}$	Λ_{HNO_3} $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}$	$\Lambda_{\text{Ce(NO}_3)_3}$ $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}$
1	25,00	25,00	0,1312	0,65	0,59	0,2564	0,3876	0,3385	100,0	257,99	304,55	167,02
2	25,00	25,00	0,0656	0,915	0,87	0,1336	0,1992	0,3293	54,0	271,08	329,69	151,71
3	25,00	25,00	0,0437	1,08	1,03	0,0926	0,1363	0,3208	38,3	280,94	343,97	147,47
4	25,00	25,00	0,0328	1,19	1,14	0,0722	0,105	0,3124	29,5	280,95	353,03	122,30
5	25,00	25,00	0,0262	1,27	1,22	0,0599	0,0861	0,3046	24,9	289,06	359,41	128,45
6	25,00	25,03	0,0218	1,32	1,29	0,0517	0,0735	0,2966	21,7	295,24	364,16	131,79
7	25,00	25,00	0,0187	1,36	1,34	0,0458	0,0645	0,2899	19,4	300,78	367,86	136,46
8	25,00	25,00	0,0164	1,38	1,38	0,0414	0,0578	0,2837	17,6	304,50	370,81	137,08
9	25,00	25,00	0,0146	1,43	1,42	0,0380	0,0526	0,2772	16,2	308,16	373,23	138,49
10	25,00	25,00	0,0131	1,46	1,45	0,0353	0,0484	0,2710	15,1	311,85	375,28	141,22



8. 13 Reinigung des Americiums durch Oxalatfällung

Für das bisherige Mißlingen beim Americium-241 blieb als Ursache nur die Möglichkeit noch vorhandener Verunreinigung übrig. Da der erste Reinigungsprozeß, die Kationenaustauscheluation, offensichtlich nicht zu dem gewünschten Ergebnis geführt hatte, wurde als zweite Reinigungsoperation die Oxalatfällung ^(68, 69) gewählt.

Eine zwischenzeitlich erwogene Reinigung mittels eines Anionenaustauschers (Fa. Serva Feinbiochemica, Heidelberg, Dowex Type 1 x 8, 100-200 mesh, Reinheitsgrad p.a.) scheiterte an dem sehr schlechten Verteilungskoeffizienten von Americium-241 auf dem Austauscherharz. Schon nach kurzer Zeit registrierte der γ -Szintillationszähler am Ausfluß der Austauschersäule das in konzentrierter Salpetersäure befindliche Americium-241. Die benutzte Apparatur war analog der in Kap. 7.6 erwähnten. Das bedeutete, daß diese Reinigungsart für die vorhandene Americium-241-Menge nicht in Frage kommen konnte.

Um bei der Oxalatfällung eine gleichzeitige Fällung eventuell noch in der Lösung befindlichen Calciums zu verhindern, wurde der Vorgang in relativ saurer Lösung - 2 m Salpetersäure - durchgeführt. Als Fällungsreagenz wurde eine konzentrierte Oxalsäurelösung verwendet. Der Fällungsvorgang lief wie folgt ab: In eine Glasflasche wird die gesamte Americium-241-Lösung gegeben. Nun wird vorsichtig konzentrierte Oxalsäurelösung im Ueberschuß hinzugefügt. Dabei wurde beobachtet, daß sich der Niederschlag erst verzögert bildet; ein längeres Stehenlassen ist somit unumgänglich. Nach Abzentrifugieren des Niederschlages und dreimaligem Waschen wird das Zentrifugat nochmals mit konzentrierter Oxalsäure versetzt, um festzustellen, ob eine Nachfällung einsetzt.

8.13.1 Trocknen und Verglühen des Americium(III)-oxalats zu Americiumdioxid

Der abzentrifugierte und gewaschene Niederschlag wurde zunächst an der Luft getrocknet, später wurden die Zentrifugengläser mit dem Niederschlag in einem Bleibehälter auf den heizbaren Magnetrührer gestellt. Die Heizplattentemperatur wurde auf 130°C geregelt und mit einem Thermometer kontrolliert.

Anschließend wurde das getrocknete Americium(III)-oxalat mit einem Glasstab - ein Spatel schied wegen der Gefahr einer Verunreinigung aus - in einen Platintiegel (Fa. Heraeus, Berlin, Größe 3) überführt und auf einem elektrischen Spiegelbrenner 2 bis 2,5 Stunden geglüht.

Nach dem Abkühlen wurde in den Platintiegel 3 ml konzentrierte Salpetersäure gegeben, und die Lösung auf dem Magnetrührer mit einem Glasrührstäbchen bei Raumtemperatur gerührt.

Am folgenden Tag wurde die Lösung mit Hilfe einer 1000 μl -Eppendorf-Pipette in einen 25 ml-Rundkolben überführt und nach mehrmaligem Ausspülen des Platintiegels mit konzentrierter Salpetersäure unter ständigem Rühren am Rückfluß gekocht. Die dabei verwendete Apparatur war mit derjenigen in Kap. 7.5 identisch.

Nach Auflösung des Americiumdioxids wurde die konzentrierte Säure vorsichtig abdestilliert, bis ein Volumen von etwa 0,5 - 1,0 ml erreicht war. Dabei wurde die Temperatur des Luftbades nicht über 130°C gesteigert. Anschließend wurden in den Kolben 1 ml $1,07 \cdot 10^{-2}$ m Salpetersäure und vorsichtig - unter ständigem Rühren - 5 ml Wasser zugetropft. Diese klare Lösung bildete die dritte Ausgangslösung für Leitfähigkeitsmessungen.

8.13.2 Leitfähigkeitsmessungen mit dem durch Oxalatfällung gereinigten Americium-241

Von der hergestellten Ausgangslösung mit einer gemessenen Wasserstoffionenkonzentration von $7,73 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ (pH 1,11) wurde mit einer 1000 μl -Eppendorf-Pipette 1 ml als Vorlage abgenommen und sukzessiv - analog Kap. 8.8.1 - mit jeweils 1 ml $1,07 \cdot 10^{-1} \text{ m}$ Salpetersäure verdünnt. Die Meßreihe wurde in einem Americiumkonzentrationsbereich von $9,27 \cdot 10^{-2} \text{ val l}^{-1}$ bis $1,85 \cdot 10^{-2} \text{ val l}^{-1}$ aufgenommen, die Wasserstoffionenkonzentration bewegte sich nach Korrektur von $4,83 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ bis $1,83 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$. Die praktische Durchführung der Messungen stimmte mit dem in Kap. 8.2 ausgeführten überein, die Bestimmung der Americium-241-Konzentrationen erfolgte nach der in Kap. 8.4 und Kap. 8.6 erwähnten Methode.

8.13.3 Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen nach der Oxalatreinigung

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tab. 14 verzeichnet. Nach Korrektur der Werte für die Wasserstoffionenkonzentrationen und einer analogen Auswertung wie in Kap. 8.12.1 für die Messung mit Cer(III)-nitrat ergab sich bei der Auftragung der Gesamtäquivalentleitfähigkeit Λ_{ges} als Funktion der analytischen Gesamtäquivalentkonzentration c_{ges} der in Abb. 7 gezeigte Verlauf der einzelnen Kurven. Dieser Verlauf gibt für die Auswertung keinerlei physikalischen Sinn.

Da der hiesige Arbeitskreis bedauerlicherweise über keinerlei instrumentelle Möglichkeiten verfügte, eine Analyse des vorliegenden Americiums durchzuführen, blieb als einziger Ausweg, zu physikalisch sinnvollen Ergebnissen zu kommen, eine Neubestellung des Ausgangsmaterials.

Als neues Ausgangsmaterial dienten 65 mg Americium-241 in 0,1 m Salpetersäure aus dem Radiochemical Centre, Amersham, England. Die radiochemische sowie die chemische Reinheit der gelieferten Substanz sind aus dem

Tabelle 14

Nr.	$T_{\text{Thermist.}}$ °C	T_{Box} °C	$\frac{c_{\text{Am}^{+++}}}{\text{val l}^{-1}}$	pH _{gem}	pH _{korr}	$\frac{c_{\text{H}^+(\text{korr})}}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{c_{\text{ges}}}{\text{val l}^{-1}}$	$\gamma_{\text{Am}^{+++}}$	$\kappa \cdot 10^3$ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\frac{\Lambda_{\text{ges}}}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}}$	$\frac{\Lambda_{\text{HNO}_3}}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}}$	$\frac{\Lambda_{\text{Am}(\text{NO}_3)_3}}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}}$
1	25,00	25,00	0,0927	1,44	1,31	0,0483	0,1410	0,6573	48,3	342,50	342,73	342,38
2	25,00	25,00	0,0618	1,60	1,45	0,0358	0,0976	0,6332	36,1	369,88	355,43	378,24
3	25,00	25,01	0,0463	1,68	1,53	0,0295	0,0758	0,6111	28,2	370,47	363,24	375,07
4	25,00	25,02	0,0371	1,74	1,59	0,0258	0,0629	0,5899	24,1	383,39	368,57	393,70
5	25,00	25,00	0,0309	1,78	1,63	0,0233	0,0542	0,5704	21,3	393,20	372,48	408,81
6	25,00	25,01	0,0265	1,80	1,67	0,0215	0,0480	0,5522	19,1	398,20	375,50	416,61
7	25,00	25,00	0,0232	1,82	1,69	0,0201	0,0433	0,5350	17,5	404,02	377,89	426,72
8	25,00	25,02	0,0206	1,85	1,72	0,0191	0,097	0,5189	16,3	409,32	379,85	436,64
9	25,00	25,00	0,0185	1,86	1,74	0,0183	0,0368	0,5038	15,1	410,33	381,49	438,72

AEQUIVALENTLEITFÄHIGKEIT VON $\Lambda_m(\text{NO}_3)_3$ UND HNO_3 IN WASSER
UND $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{HNO}_3$ - MISCHUNGEN BEI 25°C

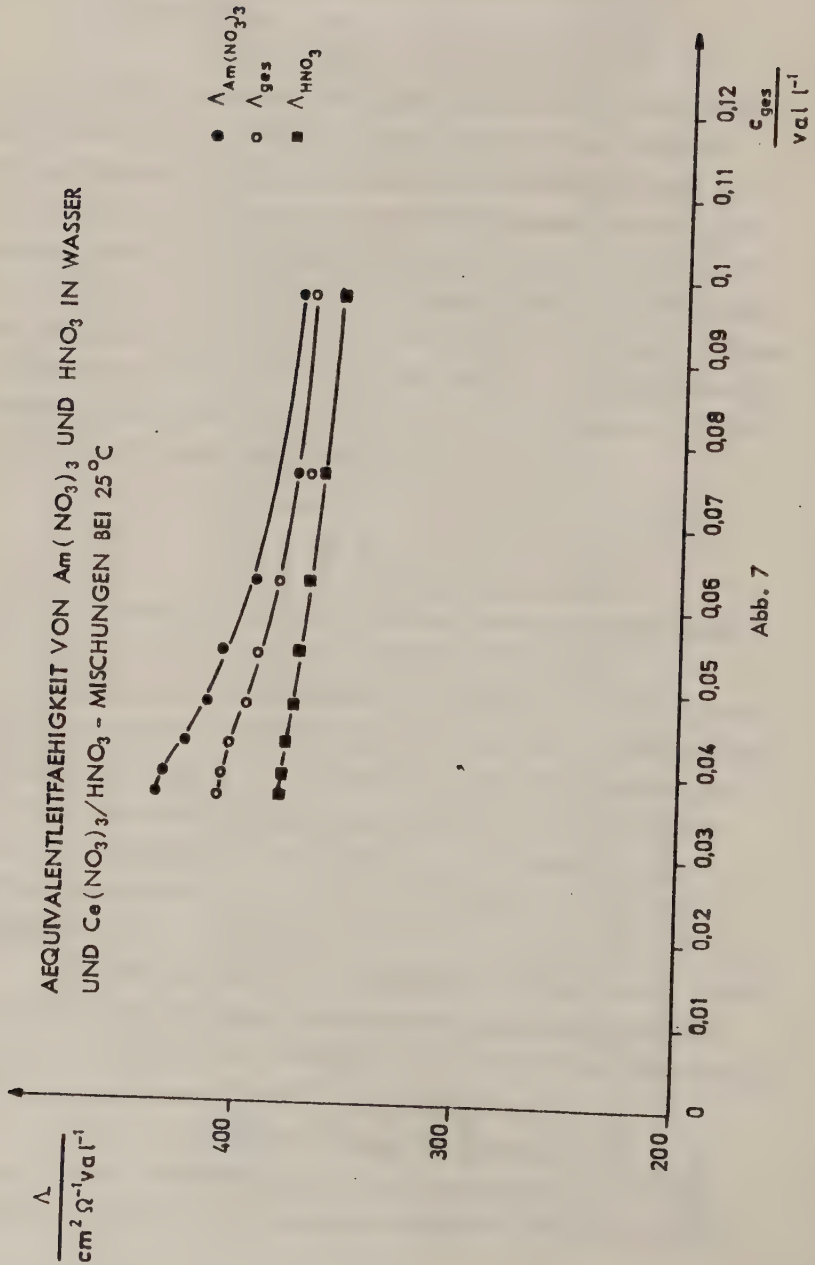


Abb. 7

beigefügten Zertifikat ersichtlich (Tab. 15). Da das Americium bereits in 0,1 m Salpetersäure vorlag, konnte diese Lösung direkt als Ausgangslösung für die neuen Leitfähigkeitsmessungen verwendet werden.

8.14 Leitfähigkeitsmessungen mit dem neuen Americium-241

Von dieser Ausgangslösung mit einer gemessenen Wasserstoffionenkonzentration von $8,32 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ (pH 1,08) wurde mit einer 1000 μl -Eppendorf-Pipette 1 ml als Vorlage abgenommen und sukzessiv mit jeweils 1 ml $1,07 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ Salpetersäure verdünnt. Die praktische Durchführung der Messungen erfolgte auf der in Kap. 8.2 beschriebenen Weise. Die Bestimmung der Americium-241-Konzentrationen wurde nach der in den Kap. 8.4 und 8.6 geschilderten Methode durchgeführt.

Es wurden mehrere Meßreihen aufgenommen, wobei der Americiumkonzentrationsbereich sich von $3,81 \cdot 10^{-2} \text{ val l}^{-1}$ bis $1,58 \cdot 10^{-3} \text{ val l}^{-1}$ erstreckte und die korrigierte Wasserstoffionenkonzentration zwischen $5,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ und $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ lag.

8.15 Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen

Die erhaltenen Meßwerte zeigt Tab. 16. Nach Korrektur der mit der Glaselektrode gemessenen Wasserstoffionenkonzentrationen und einer Kap. 8.12.1 analogen Auswertung zeigte sich bei Auftragung der Gesamtäquivalentleitfähigkeit Λ_{ges} als Funktion der analytischen Gesamtäquivalentkonzentration c_{ges} ein Verlauf der einzelnen Kurven, der demjenigen anderer in der Literatur bekannter Mischungssysteme ⁽²⁴⁾ entsprach. Somit konnten diese Daten für ein Computerprogramm weitere Verwendung finden.



Tabelle 15

Radiation Sources Department

Dear Mr Bernd,

I have been asked to provide details of the chemical and radionuclidic impurities in the 220 millicuries of americium-241 supplied through Amersham Buchler against their order 59790.

Radionuclidic Impurity

Pu isotopes present 700 parts per million by mass. Other radionuclides not detected.

Chemical Impurity

Detected by emission spectroscopy:

Ca -	500 ppm
Pb -	1500 ppm
Pu -	700 ppm
Tm -	200 ppm
Y -	200 ppm

Impurities Below Limits of Detection

- < 1 ppm - B, Be, Mg, Mn
- < 5 ppm - Ba, Bi, Eu, Pt, Yb
- < 10 ppm - Al, Cr, Cu, Fe, Ge, Si, Ti, Zr
- < 50 ppm - Au, Cb, Er, Gd, Hf, Ho, Ir, K, Lu, Mo, Ni, Sb, Sc, Zn
- < 100 ppm - Co, Na, Ta
- < 500 ppm - Cd, Ce, Dy, La, Ru, Sm, Sr, Tb, W, Re
- < 1000 ppm - Nd, P

Ceramics and High Energy Gamma Section

Mr Bernd

Freie Universitaet Berlin

Institut fuer Anorganische Chemie

Fabeckstrasse 34-36

1000 Berlin - 33

The Radiochemical
Centre Ltd

registered England

registered office:
White Lion Road
Amersham
Buckinghamshire

telephone:
Little Chalfont
(024 04)
AAAA

cables:
Activity
Amersham

telex:
83141

Tabelle 16

Nr.	T_{Thermost} °C	T_{Box} °C	$\frac{c_{\text{Am}}}{\text{val l}^{-1}}$	pH _{gem}	pH _{kor}	$\frac{c_{\text{H}^+(\text{kor})}}{\text{mol l}^{-1}}$	$\frac{c_{\text{ges}}}{\text{val l}^{-1}}$	γ_{Am}^{***}	$\kappa \cdot 10^3$ $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\frac{\Lambda_{\text{ges}}}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}}$	$\frac{\Lambda_{\text{HNO}_3}}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}}$	$\frac{\Lambda_{\text{Am(NO}_3)_2}}{\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{val}^{-1}}$
1	25,00	25,00	0,0380	1,36	1,29	0,0517	0,0897	0,4240	23,05	256,84	358,12	118,72
2	25,00	25,00	0,0254	1,48	1,42	0,0380	0,0634	0,4000	17,25	272,03	368,33	128,13
3	25,00	25,00	0,0190	1,56	1,50	0,0312	0,0502	0,3786	14,22	283,00	374,37	133,05
4	25,00	25,00	0,0152	1,62	1,57	0,0271	0,0423	0,3594	12,35	291,63	378,41	136,25
5	25,00	25,00	0,0127	1,66	1,61	0,0244	0,0371	0,3420	11,05	297,99	381,33	138,02
6	25,00	25,00	0,0109	1,70	1,65	0,0224	0,0333	0,3263	9,80	294,12	383,54	139,76
7	25,00	25,00	0,0095	1,73	1,68	0,0210	0,0305	0,3119	9,18	300,99	385,25	140,63
8	25,00	25,00	0,0085	1,75	1,70	0,0198	0,0283	0,2987	8,69	307,02	386,70	141,20
9	25,00	25,00	0,0076	1,77	1,72	0,0189	0,0265	0,2866	8,29	312,25	387,87	142,40
10	25,00	25,00	0,0069	--	1,74	0,0182	0,0251	0,2725	7,95	316,57	388,86	142,62
11	25,00	25,00	0,0063	--	1,75	0,0176	0,0239	0,2652	7,68	321,13	389,71	143,16
12	25,00	25,00	0,0058	--	1,77	0,0170	0,0229	0,2556	7,42	323,97	390,43	143,69
13	25,00	25,00	0,0054	--	1,78	0,0166	0,0220	0,2467	7,20	326,75	391,07	144,09
14	25,00	25,00	0,0051	--	1,79	0,0162	0,0213	0,2384	7,05	331,26	391,63	144,22
15	25,00	25,00	0,0048	1,85	1,80	0,0159	0,0207	0,2303	6,89	334,07	392,10	144,55
16	25,00	25,00	0,0038	--	1,83	0,0148	0,0186	0,2045	6,38	342,10	393,71	145,36
17	25,00	25,00	0,0032	--	1,85	0,0142	0,0173	0,1828	6,08	350,78	394,75	145,99
18	25,00	25,00	0,0030	--	1,85	0,0140	0,0171	0,1784	6,00	351,50	394,97	146,03
19	25,00	25,00	0,0025	--	1,87	0,0135	0,0160	0,1584	5,71	356,51	395,86	146,19
20	25,00	25,00	0,0024	--	1,88	0,0133	0,0157	0,1514	5,67	361,44	396,14	146,24
21	25,00	25,00	0,0022	--	1,88	0,0131	0,0153	0,1424	5,54	362,94	396,51	146,56
22	25,00	25,00	0,0019	--	1,89	0,0128	0,0147	0,1294	5,39	366,67	397,01	146,79
23	25,00	25,00	0,0016	--	1,90	0,0125	0,0140	0,1127	5,20	370,33	397,60	147,05

9 NUMERISCHE AUSWERTUNG DER MESSDATEN

Die Auswertung der erhaltenen Leitfähigkeitsmeßdaten gemäß den Gln. (123) und (125) wurde mit Hilfe eines numerischen Ausgleichsverfahrens durchgeführt, zu dem die Grundlagen von H. Bischoff⁽⁷⁰⁾ gegeben worden sind.

Nach Vorgabe der Näherungswerte für

$${}^{\circ}\Lambda_{\circ}, {}^{\circ}K_A \text{ und } {}^{\circ}J(q)$$

wurden mit diesem iterativen Optimierungsprogramm

$$\Delta \Lambda_{\circ}, \Delta K_A \text{ und } \Delta J(q)$$

bis zur Unterschreitung einer vorgegebenen Schwelle berechnet⁽⁷¹⁾.

Das schematisch skizzierte Flußdiagramm zeigt den Ablauf des Rechenvorganges zur Auswertung eines ternären Mischungssystems, bei dem die Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit eines der beiden in der Mischung vorliegenden Elektrolyten notwendigerweise bekannt sein muß.

Im vorliegenden Fall war die nach R. M. Fuoss und L. Onsager^(42, 43) berechnete Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit der Salpetersäure in wäßriger Lösung nach der Gleichung:

$$\Lambda_{\text{HNO}_3}^{\circ} = \Lambda_{\text{HNO}_3}^{\circ} - S_{\text{HNO}_3} \sqrt{c} + E'_{\text{HNO}_3} c \ln c + J_{\text{HNO}_3} c$$

gegeben. Die Koeffizienten der Terme wurden aus Messungen der Konzentrationsabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von Salpetersäure⁽⁷²⁾ mit Hilfe eines Computerprogrammes berechnet zu:

$$\Lambda_{\text{HNO}_3}^{\circ} = 420,961 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_{\text{HNO}_3} = 156,92 \text{ cm} \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$E'_{\text{HNO}_3} = 87,602 \text{ cm}^5 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-2}$$

$$J_{\text{HNO}_3} = 34,738 \text{ cm}^5 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-2}$$

Als weitere Werte wurden benötigt:

$$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 78,54$$

$$\eta_{\text{H}_2\text{O}} = 0,8920 \text{ cP}$$

$$T = 298,15 \text{ K}$$

Die Auswertung von 19 Meßdaten liefert für das Americium(III)-nitrat im theoretischen Standardsystem „Wasser“ bei 25 °C folgende Ergebnisse:

$$\chi^0 \left(\frac{1}{3} \text{Am}(\text{NO}_3)_3 \right) = (147 \pm 7) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$K_A = (3,1 \pm 0,8) \cdot 10^5 \text{ l}^3 \text{ mol}^{-3}$$

$$\eta = 5,3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Mit dem aus der Literatur bekannten Grenzwert der Ionenleitfähigkeit des Nitrations (73)

$$\lambda^0_{\text{NO}_3^-} = (71,46 \pm 0,02) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

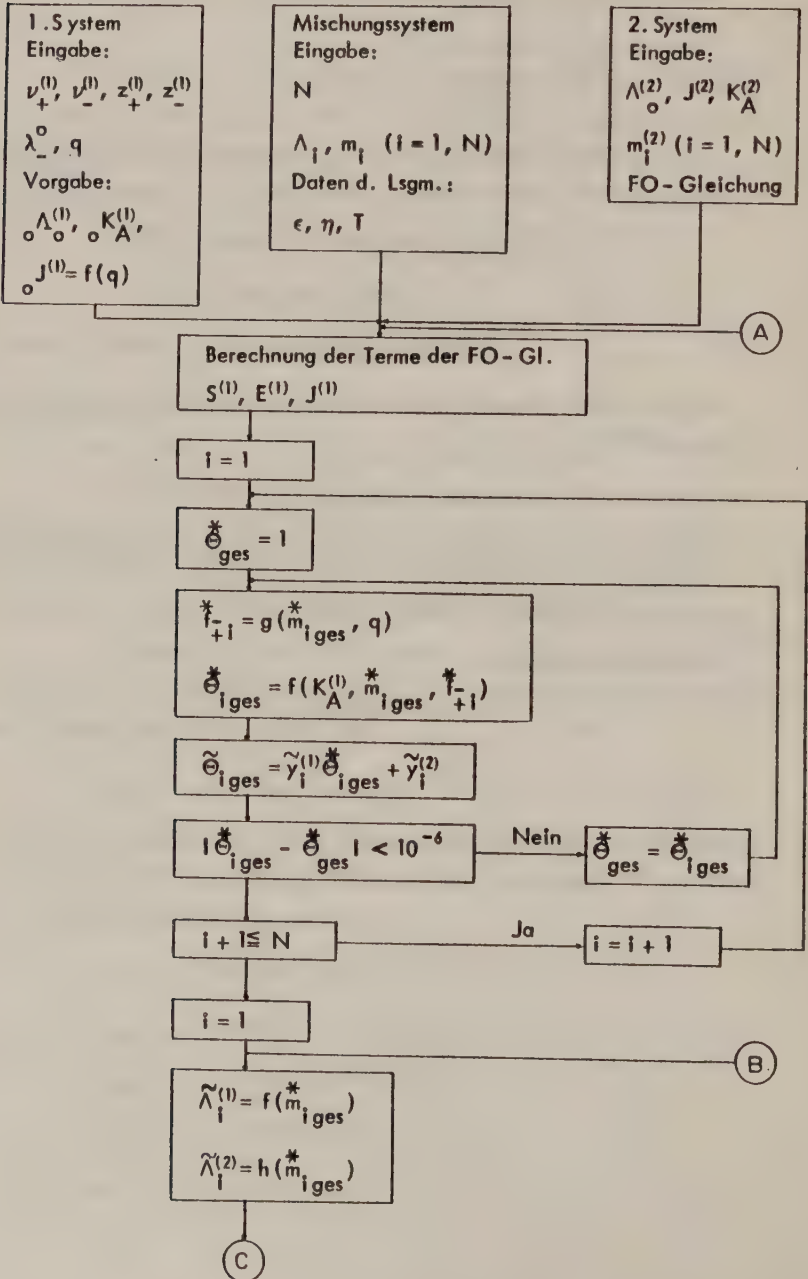
ergibt sich die Ionenleitfähigkeit des Americium(III)-ions bei $l \rightarrow 0$ für 25 °C zu:

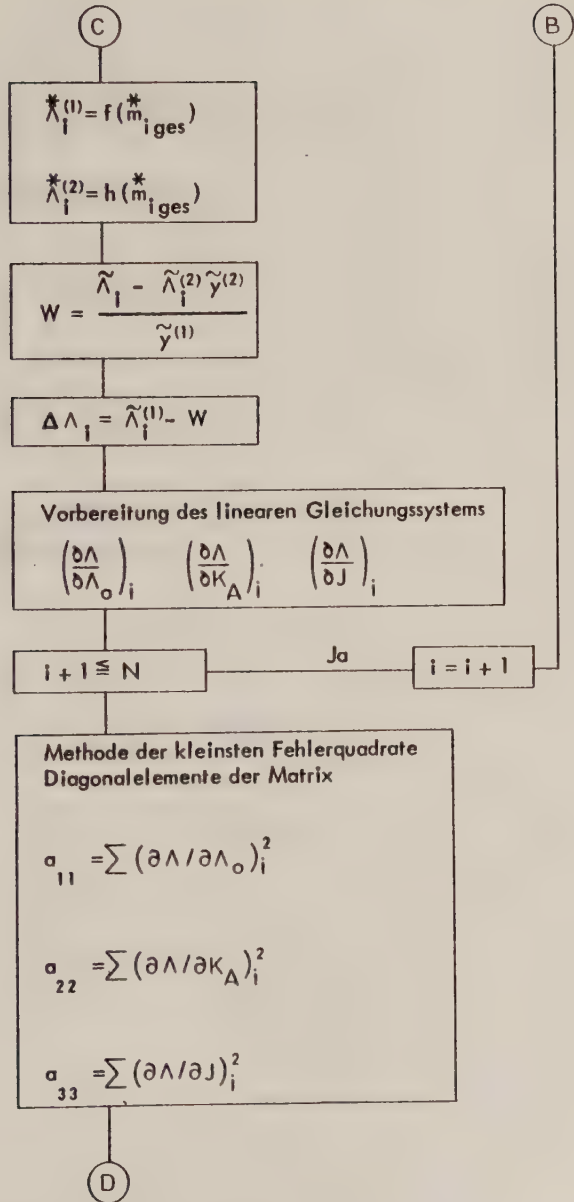
$$\chi^0 \left(\frac{1}{3} \text{Am}^{3+} \right) = (76 \pm 7) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

bzw. die Beweglichkeit:

$$\bar{u}^0_{\text{Am}^{3+}} = (7,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

FLUSSDIAGRAMM ZUR AUSWERTUNG VON MESSDATEN NACH GL. (125)





D

Gemischte Elemente der Matrix

$$a_{12} = a_{21} = \sum (\partial \Lambda / \partial \Lambda_*)_i (\partial \Lambda / \partial K_A)_i$$

$$a_{13} = a_{31} = \sum (\partial \Lambda / \partial \Lambda_*)_i (\partial \Lambda / \partial J)_i$$

$$a_{23} = a_{32} = \sum (\partial \Lambda / \partial K_A)_i (\partial \Lambda / \partial J)_i$$

Spaltenvektoren: Rechte Seiten des linearen Gleichungssystems

$$b_1 = \sum \Delta \Lambda_i (\partial \Lambda / \partial \Lambda_*)_i$$

$$b_2 = \sum \Delta \Lambda_i (\partial \Lambda / \partial K_A)_i$$

$$b_3 = \sum \Delta \Lambda_i (\partial \Lambda / \partial J)_i$$

Lösung des linearen Gleichungssystems

Lösungsvektoren

$$X_1 = \Delta \Lambda_0$$

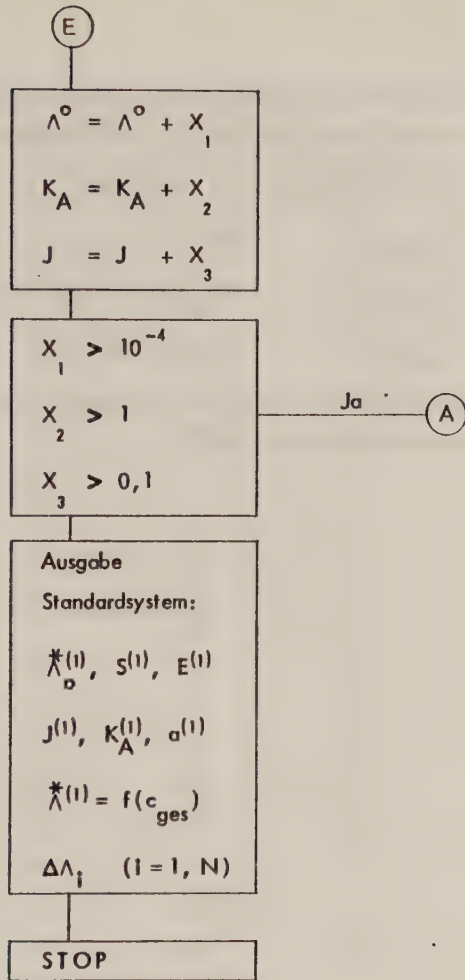
$$X_2 = \Delta K_A$$

$$X_3 = \Delta J$$

berechnet aus dem Gleichungssystem

$$\vec{A} \cdot \vec{X} + \vec{B} = 0$$

E



Mit Hilfe dieses Rechenprogrammes wurden folgende Terme der Fuoss-Onsager-Gleichung für das Americium(III)-nitrat im Standardsystem erhalten:

$$\Lambda^{\circ} \left(\frac{1}{3} \text{Am}(\text{NO}_3)_3 \right) = 147 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_{\text{Am}(\text{NO}_3)_3} = 494 \text{ cm}^{\frac{7}{2}} \Omega^{-1} \text{ mol}^{-\frac{3}{2}}$$

$$E'_{\text{Am}(\text{NO}_3)_3} = 1501 \text{ cm}^5 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-2}$$

$$J_{\text{Am}(\text{NO}_3)_3} = 10748 \text{ cm}^5 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-2}$$

Damit wurden folgende Äquivalentleitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration berechnet (Tab. 17).

Tab. 17

Tab. 17

Lsg	$\frac{m_{ges}}{mol\ l^{-1}} \cdot 10^3$	$\Lambda(\frac{1}{3}Am(NO_3)_3)$
		$cm^2\ \Omega^{-1}\ mol^{-1}$
1	8,294	104,4
2	7,365	108,1
3	6,668	111,0
4	6,126	113,4
5	5,693	115,3
6	5,338	116,8
7	5,044	118,2
8	4,793	119,3
9	4,578	120,2
10	4,393	121,1
11	4,227	121,8
12	3,750	123,8
13	3,418	125,2
14	3,353	125,5
15	3,092	126,5
16	3,011	126,8
17	2,906	127,2
18	2,767	127,7
19	2,604	128,3

10 FEHLERBETRACHTUNG

Um eine Aussage über die Genauigkeit der durchgeführten Messungen zu erhalten, müssen die Fehler der zusammengesetzten Größen aus denen der direkt zugänglichen Meßgrößen ermittelt werden. Dabei zeigt sich, daß der Fehler der Leitfähigkeitsmessungen allein von dem Fehler der Konzentration der untersuchten Lösung und demjenigen der Meßbrücke abhängt.

Der Fehler der Wasserstoffionenkonzentration wird bestimmt durch die Genauigkeit der verwendeten Glaselektrode (Kap. 7.4), die vom Hersteller mit $\Delta \text{pH} = \pm 0,01$ angegeben ist. Dies entspricht einem relativen Fehler der Wasserstoffionenkonzentration der Ausgangslösung von $\pm 2,3 \%$, der sich mit etwa $\pm 2 \%$ in den Meßlösungen fortpflanzt.

Der Fehler der Americiumkonzentrationsbestimmung liegt bei $\pm 1 \%$. Für die Gesamtkonzentration folgt über die Absolutfehler der Wasserstoffionen- und der Americiumkonzentrationen ein Fehler von $\pm 2 \%$.

Die zur Messung zur Verfügung stehende Leitfähigkeitsmeßbrücke (Kap. 7.3) besitzt entsprechend den Herstellerangaben bezogen auf die erhaltenen Meßdaten einen Fehler im Bereich von $\pm 0,5 \%$ bis $\pm 1 \%$.

Für die gemessene Äquivalentleitfähigkeit (Gl. 9) ergibt sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz:

$$\Delta_{\text{rel}} \Lambda = \pm \left(\Delta_{\text{rel}} c_{\text{ges}} \right)^2 + \left(\Delta_{\text{rel}} \kappa_{\text{gem}} \right)^2$$

In Zahlenwerten:

$$\Delta_{\text{rel}} \Lambda = \pm \left[2^2 + 1^2 \right]^{\frac{1}{2}} = \pm 2,2 \% \approx \pm 2 \%$$

Das angewendete iterative Näherungsverfahren liefert für den ausgeglichenen Λ^0 -Wert einen Fehler von $\pm 3 \%$ ^(75,76). Daraus folgt für den Absolutfehler:

$$\Lambda^0 \left(\frac{1}{3} \text{Am}(\text{NO}_3)_3 \right) = (147 \pm 7) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Auf Grund der Differenzbildung mit dem Grenzwert der Ionenleitfähigkeit des Nitrations bleibt dieser Absolutfehler für die Ionenleitfähigkeit

des Americium(III)-Ions bei $I \rightarrow 0$ erhalten:

$$\chi^0_{\lambda} \left(\frac{1}{3} \text{Am}^{3+} \right) = (76 \pm 7) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Für die Beweglichkeit des Americium(III)-Ions resultiert:

$$u^0_{\text{Am}^{3+}} = (7,9 \pm 0,7) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ s}^{-1}$$

11 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Bei der Auswertung der gewonnenen Meßwerte ergaben sich erhebliche Schwierigkeiten, die sowohl in der Unzulänglichkeit der Theorie für Mischungssysteme als auch in der Fehlerhaftigkeit der verwendeten Substanzen begründet sein konnten.

Nach Abwägung aller zur Diskussion stehenden Möglichkeiten blieb zunächst nur der Schluß übrig, daß die Konzentrationen an Verunreinigungen der seltenen Erden des aus Beständen der Isotopes Division des Oak Ridge National Laboratory stammenden $^{241}\text{Americiumdioxids}$ in quantitativer Hinsicht weit über dem Rahmen der im Zertifikat genannten Werte liegen mußten.

Zur Absicherung dieser Annahme wurde eine massenspektrometrische Analyse dieses Americiums durchgeführt, die ergab, daß die Probe unter anderem Verunreinigungen an Cer im Prozentbereich aufweist. Die Tatsache, daß in den USA hergestelltes Americium oftmals größere Anteile an seltenen Erden enthält, wurde auch später von anderer Seite bestätigt ⁽⁷³⁾.

Da im Arbeitskreis eine quantitative Abtrennung der Verunreinigungen in angemessener Zeit nicht möglich war, wurde eine Neubestellung reineren $^{241}\text{Americiums}$ unumgänglich.

An dieser Stelle muß deutlich zum Ausdruck gebracht werden, daß der Nachweis und die leider nicht befriedigenden Versuche der Reinigung den Abschluß der Arbeiten um mehr als ein Jahr verzögert haben. Es kann kein Verständnis dafür aufgebracht werden, daß der seitens eines so renommierten Herstellers wie der Union Carbide gegebenen Reinheitsgarantie so wenig Vertrauen geschenkt werden darf.

Mit dem neuen Americium wurde die Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit der Americium(III)-komponente in salpetersaurer Lösung in einem Konzentrationsbereich von $3,8 \cdot 10^{-2} \text{ val l}^{-1}$ bis $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ val l}^{-1}$ bestimmt.

Eine direkte Messung im System Wasser ist auf Grund der Hydrolyse der Transurane nicht durchführbar, da hierbei ein unüberschaubares Gemisch verschiedener Teilchenarten entsteht und somit eine Aussage über das Leitfähigkeitsverhalten des Americium(III)-ions unmöglich ist. Um diese Schwierigkeit

zu beseitigen, wurde in salpetersaurer Lösung gemessen, wodurch das Hydrolysegleichgewicht zu Gunsten des Americium(III)-ions verschoben wird. Zwar bedingt die Zugabe der Säure eine Erhöhung der Teilchenzahl, jedoch werden die Verhältnisse in der Lösung überschaubarer, da die nur noch in geringsten Konzentrationen vorliegenden Hydrolyseprodukte die Leitfähigkeit der Hauptbestandteile Am^{3+} , H^+ und NO_3^- nicht mehr zu beeinflussen vermögen.

Die erhaltenen Meßdaten sollten mittels eines vorhandenen iterativen Rechenprogrammes ausgewertet und auf das hypothetische Standardsystem „Wasser“ umgerechnet werden.

Eine vorher durchgeführte Abschätzung zeigte allerdings, daß die gewonnenen Meßdaten der von L. Onsager aufgestellten und zur Berechnung notwendigen Bedingung $\chi a < 0,2$ nicht genügen würden und somit Messungen bei kleineren Konzentrationen erforderlich wären, die jedoch auf Grund der bereits bei $\text{pH} = 2$ einsetzenden Hydrolyse nicht realisierbar sind. Zur Zurückdrängung der störenden Assoziate ist eine hohe Säurekonzentration unerlässlich, daher kann die resultierende Gesamtkonzentration nicht beliebig herabgesetzt werden.

Erwartungsgemäß ergaben sich bei der Auswertung der Meßdaten nach der Fuoss-Onsager-Funktion (Gl. 123) Schwierigkeiten, da bei $\chi a > 0,2$ der Gültigkeitsbereich dieser Gleichung überschritten ist. Die ermittelte Ionenleitfähigkeit des Americium(III)-ions bei $I \rightarrow 0$ lag mit $\lambda^0(\frac{1}{3}\text{Am}^{3+}) = 90 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ weit oberhalb des Bereiches von 65 bis $70 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$, in dem die Grenzwerte der Ionenleitfähigkeit der dreiwertigen Lanthanide zu finden sind ⁽⁷⁴⁾.

Das in Kap. 5.1.3 beschriebene Modell der Elektrolytmischung geht davon aus, daß die Interionischen Wechselwirkungen der in der Lösung vorhandenen Wasserstoffionen mit denjenigen der Americium(III)-ionen vergleichbar sein sollten. Diese Voraussetzung ist jedoch infolge der notwendigerweise hohen Säurekonzentration in der Lösung mit großer Wahrscheinlichkeit nicht gültig.

Durch eine zur Zeit im Arbeitskreis in Vorbereitung befindliche Arbeit wird der Versuch unternommen, die unterschiedlichen ionalen Nahwirkungskräfte, wie sie realiter zwischen den in der Lösung befindlichen verschiedenen Ionenarten auftreten, in stärkerem Maße in Rechnung zu stellen ⁽⁷⁰⁾.

Die Auswertung nach diesem modifizierten Optimierungsprogramm liefert als Grenzwert der Ionenleitfähigkeit für das Americium(III)-ion bei 25 °C bezüglich des Standardsystems „Wasser“:

$$\lambda^{\infty} \left(\frac{1}{3} \text{Am}^{3+} \right) = (76 \pm 7) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Dieser Wert befindet sich innerhalb der Fehlergrenzen in Uebereinstimmung mit den Werten der dreiwertigen Lanthanide. Sein verhältnismäßig hoher Fehler ist bedingt durch die Ungenauigkeit der pH-Wertbestimmung mittels der Glaselektrode und der daraus resultierenden fehlerhaften Wasserstoffionenkonzentrationen. Infolge der Differenzbildung bleibt der für den Grenzwert der Äquivalentleitfähigkeit des Americium(III)-nitrats bei 25 °C ermittelte Absolutfehler auch für die Ionenleitfähigkeit des Americium(III)-ions bei $1 \rightarrow 0$ erhalten.

Die Assoziationskonstante, die in der Größenordnung von $3 \cdot 10^5 \text{ l}^3 \text{ mol}^{-3}$ liegt, zeigt, daß das Americium(III)-nitrat in wäßriger Lösung stark assoziiert vorliegt. Endgültige Aussagen über Solvation und Assoziation müssen jedoch zukünftigen Arbeiten überlassen bleiben.

Die Anwendbarkeit des oben genannten modifizierten Auswertungsprogrammes auf 2. 1-Elektrolyte wurde bisher durch Messungen verschiedener Systeme mit guter Uebereinstimmung bestätigt ^(24, 57). Eine Erweiterung des Anwendungsbereiches auch auf das System eines höherwertigen unsymmetrischen Elektrolyten erfolgte in der vorliegenden Arbeit erstmals am Beispiel eines 3. 1-Elektrolyten.

Die Frage der Zulässigkeit der Uebertragung dieser theoretischen Grundlagen auf Mischungssysteme höherwertiger Elektrolyte bedarf jedoch noch einer endgültigen Klärung.

12 ZUSAMMENFASSUNG

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Beitrag zur Behebung des großen Mangels an elektrochemischen Transportdaten in wäßrigen Transuransystemen zu leisten, um damit Grundlagenmaterial für die dringend notwendige Optimierung vorhandener und für die Entwicklung neuer Aufarbeitungsprozesse von Kernbrennstoffen zu liefern.

Dazu sollte für die Ueberführungszahlbestimmung eine geeignete Apparatur entwickelt werden, die die theoretischen und praktischen Anforderungen zur Messung der Transurane erfüllt.

Um die aufwendige Glove-Box-Technik zu umgehen, wurde, wie in Kap. 3.8 ausführlich beschrieben worden ist, diese Apparatur mit einer radio-toxisch unbedenklicheren Modells substanz auf ihre Anwendbarkeit getestet.

Infolge der charakteristischen Eigenschaften der Transurane, die nur ein sehr begrenztes Flüssigkeitsvolumen zulassen, war die Entwicklung einer Ueberführungsmeßzelle notwendig, die das Arbeiten mit der sogenannten „Pfropfmethode“ ermöglichte. Ferner mußte zur praktischen Durchführung ein „Dreiersystem“ chemischer Substanzen ausgewählt werden, um die Aufarbeitung der nach der Messung anfallenden Waste-Lösungen zu gewährleisten.

Das im vorliegenden Fall ausgewählte „Dreiersystem“ Salpetersäure / Cer(III)-nitrat / Uranyl nitrat entsprach der obigen Bedingung und konnte wegen der Konstanz der Grenzgeschwindigkeit auch erfolgreich bei der Messung der Ueberführungszahlen eingesetzt werden.

Daneben konnte erstmals die Ionenbeweglichkeit des Americium(III)-Ions bei $I \rightarrow 0$ durch Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit der Americium(III)-komponente in salpetersaurer Lösung in einem Konzentrationsbereich von $3,8 \cdot 10^{-2}$ val l^{-1} bis $1,6 \cdot 10^{-3}$ val l^{-1} und Anwendung eines Umrechnungsverfahrens auf das Standardsystem „Wasser“ ermittelt werden. Auf Grund dieses Umrechnungsverfahrens besteht die Möglichkeit, auf die zahlreichen in der Literatur bekannten Grenzwerte der Ionenleitfähigkeiten der Anionen in Wasser zurückzugreifen, wodurch die Ionenbeweglichkeiten der Aktinidionen direkt durch alleinige Leitfähigkeitsmessungen zugänglich werden.

Als Grenzwert der Äquivalentleitfähigkeit des Americium(III)-nitrats bei 25 °C bezüglich des Standardsystems ergibt sich:

$$\Lambda^{\circ} \left(\frac{1}{3} \text{Am}(\text{NO}_3)_3 \right) = (147 \pm 7) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Mit dem Wert der Ionenleitfähigkeit des Nitrations⁽⁷²⁾ bei $l \rightarrow 0$:

$$\lambda^{\circ}_{\text{NO}_3^-} = (71,46 \pm 0,02) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

wird der Grenzwert der Ionenleitfähigkeit des Americium(III)-ions erhalten zu:

$$\lambda^{\circ} \left(\frac{1}{3} \text{Am}^{3+} \right) = (76 \pm 7) \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

bzw. die Beweglichkeit:

$$u^{\circ}_{\text{Am}^{3+}} = (7,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Dieser Wert steht innerhalb der Fehlergrenzen im Einklang mit denjenigen Werten der Lanthaniden, so daß auch auf elektrochemischem Gebiet das analoge Verhalten dieser 4f, 5f-Elemente sichtbar wird.

Ein Vergleich innerhalb der Gruppe der Aktiniden ist selbst nach Abschluß der Arbeiten an Plutonium und Neptunium auf Grund der unterschiedlichen Oxidationsstufen dieser Elemente schwer möglich; Vergleiche mit Curium bzw. den höheren Transuranen sind sowohl aus strahlenchemischen als auch aus finanziellen Gründen nicht realisierbar.

Der Wert der Assoziationskonstanten von

$$K_A = (3,1 \pm 0,8) \cdot 10^5 \text{ l}^3 \text{ mol}^{-3}$$

deutet auf relativ hohe Assoziation des Americium(III)-nitrats in wäßriger Lösung hin.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 J. R. FLANNERY
Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva 1955
9 (1956) 528
- 2 F. L. CULLER
Progress in Nuclear Energy, Series III, Vol. 1, London (1956) 172
- 3 F. L. CULLER
Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Geneva 1955
9 (1956) 464
- 4 A. SAMARTSEVA
Soviet J. Atom. Energy 8 (1960) 279
- 5 A. SAMARTSEVA
Radiochimia 14 (1972) 94
- 6 F. CLANET, J. CLARENCE
J. Chromatog. 13 (1964) 440
- 7 G. MARCU, T. MARCU
Omagin Acad. Prof. Raluca Ripan, Bukarest
Editura Academiei Republicii Socialiste Romania (1966)
- 8 B. A. BILAL
J. Inorg. Nucl. Chem. 34 (1972) 348
- 9 G. S. SINITSYNA
Radiochimia 14 (1972) 4
- 10 B. A. BILAL
Z. Naturforsch. 26 b (1971) 368
- 11 B. A. BILAL
Chemie Ing. Techn. 45 (1973) 841
- 12 B. A. BILAL
Z. Naturforsch. 28a (1973) 1226
- 13 G. MARX, L. FISCHER, W. SCHULZE
Radiochim. Acta 2 (1963) 9
- 14 G. MARX
Dissertation, TU Berlin, 1963
- 15 W. SCHULZE, M. HORNIG, G. MARX
Z. physik. Chem. N. F. 53 (1967) 106
- 16 L. G. LONGSWORTH
J. Amer. chem. Soc. 57 (1935) 1185
- 17 J. R. GRAHAM, A. R. GORDON
J. Amer. chem. Soc. 79 (1957) 2350

- 18 D. A. MAC INNES, T. SHEDLOVSKY
J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 1429
- 19 W. RIEDEL
Dissertation, FU Berlin, 1971
- 20 M. SPIRO
Physical Methods of Chemistry, Part II A, A. Weissberger, B. W. Rossiter
(Eds) Wiley, New York (1971) 253
- 21 M. SPIRO
J. chem. Educ. 33 (1956) 464
- 22 G. MARX
Habilitationsschrift, FU Berlin, 1969
- 23 M. SPIRO
Physical Methods of Chemistry, Vol. 1, Part II A, A. Weissberger, B. W.
Rossiter (Eds) Wiley, New York (1971) 259
- 24 G. MARX, H. BISCHOFF
J. Radioanal. Chem. 30 (1976) 567
- 25 G. MARX, W. SCHULZE
Kerntechnik 7 (1965) 13
- 26 J. VEHLow
Dissertation, FU Berlin, 1972
- 27 D. HENTSCHEL
Dissertation, FU Berlin, 1973
- 28 E. K. HYDE
Proc. of the 1st. Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva,
1954 7 (1955) 281
- 29 F. NELSON, D. C. MICHELSON, J. H. HOLLOWAY
J. Chromatogr. 14 (1964) 258
- 30 D. A. MAC INNES, I. A. COWPERTHWAIT, T. C. HUANG
J. Amer. chem. Soc. 49 (1927) 1710
- 31 L. G. LONGSWORTH
J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 2741
- 32 L. ONSAGER
Physik. Z. 28 (1927) 277
- 33 R. A. ROBINSON, R. H. STOKES
Electrolyte Solutions, Butterworths, London (1959, rev. 1970) 140
- 34 J. C. JUSTICE
Electrochim. Acta 16 (1971) 701
- 35 R. A. ROBINSON, R. H. STOKES
Electrolyte Solutions, Butterworths, London (1959, rev. 1970) 142

- 36 T. ERDEY-GRUZ
Transport Phenomena in Aqueous Solutions, Hilger London (1974) 300
- 37 L. STRAUSS
Dissertation, FU Berlin, 1973
- 38 J. O. BOCKRIS, K. N. REDDY
Modern Electrochemistry Vol. 1, Plenum Press, New York (1970) 197
- 39 R. M. FUOSS, F. ACCASCINA
Electrolytic Conductance, Interscience, New York-London (1959) 104f
- 40 R. A. ROBINSON, R. H. STOKES
Electrolyte Solutions, Butterworths, London (1959, rev. 1970) 78
- 41 G. KORTUEM
Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie, Weinheim (1972) 223
- 42 R. M. FUOSS, L. ONSAGER
Proc. nat. Acad. Sci. USA 41 (1955) 274, 1010
- 43 R. M. FUOSS, L. ONSAGER
J. Physic. Chem. 61 (1957) 668
- 44 J. BARTHEL
Angew. Chem. 80 (1968) 253
- 45 J. BARTHEL
Ionen in nichtwäßrigen Lösungen, Fortschritte der Physikalischen Chemie
Bd. 10, Steinkopff Verlag, Darmstadt (1976) 46
- 46 R. M. FUOSS, F. ACCASCINA
Electrolytic Conductance, Interscience, New York-London (1959) 196
- 47 T. L. BROADWATER, D. L. EVANS
J. Sol. Chem. 3 (1974) 757
- 48 J. BARTHEL
Ionen in nichtwäßrigen Lösungen, Fortschritte der Physikalischen Chemie
Bd. 10, Steinkopff Verlag, Darmstadt (1976) 49
- 49 J. BARTHEL
Angew. Chem. 80 (1968) 257, 260
- 50 H. S. HARNED, B. B. OWEN
The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions 3. eds, Reinhold Book
Corporation, New York-Amsterdam-London (1964) 114ff
- 51 L. ONSAGER, R. M. FUOSS
J. Phys. Chem. 36 (1932) 2689
- 52 L. ONSAGER, S. K. KIM
J. Phys. Chem. 61 (1957) 215
- 53 L. ONSAGER
Ann. N. Y. Acad. Sci. 46 (1945) 263

- 54 H. FALKENHAGEN
Theorie der Elektrolyte, S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1971) 273ff
- 55 D. A. MAC INNES
J. Amer. chem. Soc. 47 (1925) 1922
- 56 D. A. MAC INNES, TH. SHEDLOVSKY
J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 1429
- 57 G. MARX, H. BISCHOFF
8 th Radiochem. Conference, Mariánské Lázně (CSSR) 1975
- 58 N. G. GUSSEW
Leitfaden für Radioaktivität und Strahlenschutz, VEB-Verlag Technik, Berlin 1957
- 59 BUNDESGESETZBLATT
Strahlenschutzverordnung vom 20. Oktober 1976 2905
- 60 N. B. GARDEN
Report on Gloveboxes and Containment Enclosures, TID-16020 (1962)
- 61 G. N. WALTON
Gloveboxes and Shielded Cells, London 1958
- 62 G. JONES, M. J. PRENDERGAST
J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 736
- 63 G. KORTUEM
Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie, Weinheim (1972) 16
- 64 S. H. EBERLE, S. A. ALI
Radiochim. Acta 11 (1969) 149
- 65 F. W. E. STRELOW, R. RETHEMYER, C. J. BOTHMA
Anal. Chem. 37 (1965) 106
- 66 J. L. RYAN
Gmelin Erg. z. 8. Aufl. Bd. 21, Teil D 2, Verlag Chemie, Weinheim (1972-1974) 376
- 67 I. E. STARIK, F. L. GINSBURG
Radiokhimiya 3 (1961) 45
- 68 G. A. BURNEY, J. A. PORTER
Inorg. Nucl. Chem. Letters 3 (1967) 79
- 69 F. WEIGEL, N. TER MEER
Z. Naturforsch. 26b (1971) 504
- 70 H. BISCHOFF
Dissertation, FU Berlin (in Vorbereitung)
- 71 J. BARTHEL
Angew. Chem. 80 (1968) 264

- 72 R. HAASE, P. F. SAUERMANN, K. H. DUECKER
Z. physik. Chem. N. F. 46 (1965) 129
- 73 R. A. ROBINSON, R. H. STOKES
Electrolyte Solutions, Butterwoths London (1959, rev. 1970) 463
- 74 C. KELLER
Privatmitteilung, Kernforschungszentrum Karlsruhe
- 75 H. U. FUSBAN
Dissertation, FU Berlin, 1974
- 76 E. HARTWIG
Fehler und Ausgleichsrechnung, BI Hochschultaschenbücher, Mannheim
(1968)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Radiochemischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin angefertigt.

Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Marx möchte ich meinen besonderen Dank für die Themenstellung, für die intensive Betreuung der Arbeit sowie für seine ständige Bereitschaft zu Diskussionen beim Auftreten von Schwierigkeiten aussprechen.

Herrn Prof. Dr. W. Schulze gilt mein Dank für die kritische Durchsicht der Arbeit.

Herrn Dipl.-Chem. H. Bischoff danke ich für die Mithilfe beim Arbeiten in den Glove-Boxen sowie für die Durchführung der Rechnungen mit dem von ihm entwickelten Rechenprogramm.

Herrn W. D. Wittke danke ich für die Hilfe bei der Anfertigung der Niederschrift sowie beim Lesen der Korrektur.

Herrn Dr. Thiele von der Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin, gilt mein Dank für die Durchführung der massenspektrometrischen Analyse des ²⁴¹Americiums.

LEBENS LAUF

- 14.2.1944 geboren als Sohn des Klempner-Installateurs Kurt Berndt und seiner Ehefrau Anna, geb. Schub, in Berlin
- 1964 Abitur an der Paul-Natorp-Schule in Berlin-Friedenau
Beginn des Chemiestudiums an der Freien Universität Berlin
- 1967 Diplomvorprüfung
- 1971 Diplomhauptprüfung
- 1972 Abschluß der Diplomarbeit „Bestimmung des Elektrolytcharakters von RbJ und der Ionenbeweglichkeit und Solvatationszahl von Rb^+ in n-Butanol mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen“ in der Radiochemischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin bei Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Marx
Beginn der Dissertation am selben Ort unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. G. Marx
Wissenschaftlicher Assistent am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin
Heirat in Berlin

Dissertationsdruck Fred Höpfner 312 88 85
Pestalozzistr. 106 (Fak. Hochvermutl.) 1 Berlin 12 313 81 98

